MAR 17 1925

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von zwei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.20 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.20, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.30, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Bücher sendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 2. 15. Januar 1925. No. 678. Printed in Germany. 26. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

E. Hückel. Zur Theorie konzentrierterer wässeriger Lösungen starker Elektrolyte.

M. Holtzmann, Eine mächtige Quelle kurzer Schallwellen.

W. Altberg und M. Holtzmann, Über die Absorption des Schalles in trüben Medien.

F. A. Schulze, Über das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\frac{c_p}{c_v}$ für Flüssigkeiten.

O. Redlich, Bemerkung zur Bewegung von Molekülen im widerstehenden Mittel.

Besprechungen:

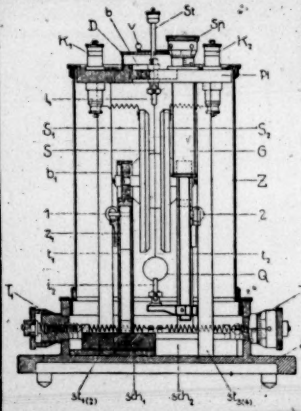
E. Esclangon, Les preuves astronomiques de la Relativité.

Tagesereignisse. Berichtigungen. Personalien. Gesuche.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form).

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Spindler & Hoyer G. m. b. H.

Mechanische und optische Werkstätten

Göttingen 3.

Apparate für luftelektrische und radioaktive Messungen
Erdbebenregistrierapparate
Normalbatterien
Kondensatoren
Mikrowage
Quarzfadenelektroskop nach Wiechert
(siehe Abbildung).

Mit einer Beilage der Organisation-Verlagsgesellschaft m. b. H. (S. Hirzel) in Berlin betreffend: Organisation.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 2. 15. Januar 1925. Redaktionsschluß für No. 4 am 5. Februar 1925. 26. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

E. Hückel, Zur Theorie konzentrierterer wässeriger Lösungen starker Elektrolyte. S. 93.

M. Holtzmann, Eine mächtige Quelle kurzer Schallwellen. S. 147.

W. Altberg u. M. Holtzmann, Über die Absorption des Schalles in trüben Medien. S. 149.

F. A. Schulze, Über das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\frac{c_p}{c_v}$ für Flüssigkeiten. S. 153.

O. Redlich, Bemerkung zur Bewegung von Molekülen im widerstehenden Mittel. S. 155.

Besprechungen:

E. Esclangon, Les preuves astronomiques de la Relativité. S. 156.

Tagesereignisse. S. 156.

Berichtigungen. S. 156.

Personalien. S. 156. **Gesuche.** S. 156.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie konzentrierterer wässeriger Lösungen starker Elektrolyte.

Von E. Hückel.

Inhaltsübersicht.

Einleitung.

I. Teil. Theorie.

§ 1. Ideale und reale Lösungen; Aktivitätspotentiale und Aktivitätskoeffizienten.

§ 2. Stellungnahme zur Frage nach der Existenz chemischer Ionenhydrate.

§ 3. Allgemeines über Elektrodenpotentiale und ihre Verwendung zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten.

§ 4. Das charakteristische Verhalten starker Elektrolyte bei hohen Konzentrationen.

§ 5. Allgemeine Überlegungen über eine Deutung des Verhaltens konzentrierterer Lösungen auf elektrischer Grundlage.

§ 6. Der Einfluß der Abnahme der Dielektrizitätskonstante mit wachsender Konzentration auf die Aktivitätskoeffizienten.

§ 7. Die allgemeine Berechnung der Aktivitätskoeffizienten eines beliebigen Gemisches vollständig dissoziierter Elektrolyte.

a) Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen.

b) Berechnung des Aktivitätskoeffizienten des Wassers.

§ 8. Zahlenmäßige Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für ein-einwertige Elektrolyte.

a) Der Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten.

b) Der Aktivitätskoeffizient des Wassers.

II. Teil. Vergleich mit der Erfahrung.

§ 9. Ein-einwertige Salze. *NaCl*, *LiCl* (und *KCl*).

a) *NaCl*.

b) *LiCl*.

c) *KCl*.

§ 10. Überlegungen über die Änderung der Dielektrizitätskonstanten mit der Konzentration.

§ 11. Salzsäure.

§ 12. Gemische von Salzsäure mit Alkalichloriden (Neutralsalzwirkung).

a) Messungen bei konstanter *HCl*-Konzentration.

b) Messungen bei konstanter Gesamtkonzentration.

Schlußbemerkungen.

In einigen früheren Arbeiten wurde gezeigt[1]), daß das besondere Verhalten der wässerigen Lösungen starker Elektrolyte für nicht zu hohe Konzentrationen (etwa bis einige Zehntel Mol im Liter) auf Grund der Annahme der vollständigen Dissoziation quantitativ beschrieben werden kann unter Berücksichtigung der zwischen den Ionen wirksamen elektrischen (Coulombschen) Kräfte und der endlichen Ionengröße. Vom theoretischen Standpunkte aus beanspruchte dabei zunächst besonderes Interesse das Verhalten sehr verdünnter Elektrolytlösungen, da nach der Theorie ihr thermodynamisches Verhalten in der Grenze für kleine Konzentrationen lediglich durch die Wertigkeiten und Konzentrationen der Ionen bestimmt sein sollte, und die in dem theoretisch abgeleiteten „Grenzgesetz" auftretende Konstante neben den die Zusammensetzung der Lösung charakterisierenden Größen und universellen Konstanten die Dielektrizitätskonstante[1]) des Lösungsmittels als Maß für die in der Lösung auftretende Verminderung der Coulombschen Kräfte und die absolute Temperatur enthält.

An Versuchen amerikanischer Forscher über Gefrierpunktserniedrigungen wurde zunächst gezeigt (I), daß das Verhalten der starken Elektrolyte in der Tat mit abnehmender Konzen-

1) Wir zitieren im folgenden: I. P. Debye u. E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte I, Phys. Zeitschr. **24**, 185, 1923. II. Dieselben, Zur Theorie der Elektrolyte II, ebenda S. 305. III. P. Debye, Osmotische Zustandsgleichung und Aktivität verdünnter starker Elektrolyte, ebenda **25**, 97, 1924. IV. O. Schärer, Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei starken Elektrolyten, ebenda **25**, 145, 1924. V. E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften III, 199. 1924. Vergl. ferner P. Debye, De moderne ontwikkeling van de elektrolyt-theorie, Hand. van het XIX. Nederlansch Natuur- en Geneeskundig Congres, gehouden April 1923. P. Debye, Kinetische Theorie des osmotischen Druckes bei starken Elektrolyten. Physik. Zeitschr. **24**, 334, 1923. P. Debye, Over ionen en hun activiteit. Chem. Weekblad **20**, 562, 1923.

1) Im folgenden wollen wir für Dielektrizitätskonstante abkürzend D. K. schreiben.

tration diesem theoretisch gefolgerten Grenzgesetz zustrebt und das individuelle Verhalten verschiedener Ionen gleicher Wertigkeit mit abnehmender Konzentration immer mehr zurücktritt. Inzwischen wurde weiter von Brönsted und V. K. La Mer[1]) auf Grund von Versuchen über Löslichkeitsbeeinflussung sehr schwer löslicher Salze nachgewiesen, daß das von der Theorie geforderte Grenzgesetz sowohl in seiner Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung als auch im theoretischen Zahlenkoeffizienten den Tatsachen entspricht.

Es wurden ferner die Abweichungen vom Grenzgesetz diskutiert, welche mit wachsender Konzentration auftreten, und für diese eine erste Näherung erhalten durch Berücksichtigung der endlichen Ionenabmessungen, welche um so mehr ins Gewicht fallen müssen, je höher die Konzentration der Lösung wird, so daß die Berücksichtigung der Ionengröße einen ersten Schritt darstellt, um die individuellen Abweichungen verschiedener Ionen gleicher Wertigkeit vom Grenzgesetz zu erfassen. Zunächst an Hand der schon erwähnten Messungen von Gefrierpunktserniedrigungen und später an dem ausgedehnten Material über Löslichkeitsbeeinflussung (IV) wurde gezeigt, daß die Einführung der „Ionendurchmesser", welche ein Maß für die Abstände darstellen, bis auf welche sich die Ionen in der Lösung einander nähern können, zur Darstellung jener Abweichungen für nicht zu hohe Konzentrationen geeignet ist[2]).

Jedoch erschien es sowohl vom theoretischen Standpunkt aus klar, daß diese Einführung der Ionendurchmesser eben nur einen ersten Schritt zur Erfassung des individuellen Verhaltens der verschiedenen Ionen bedeutet, als auch das experimentelle Material zeigt, daß für höhere Konzentrationen, bei welchen je nach der individuellen Natur des Elektrolyten das Verhalten mehr oder weniger ausgesprochen einen ganz andern Charakter annimmt, die Einführung der Ionendurchmesser zur Darstellung des Verhaltens nicht ausreicht. Zudem war es auffällig, daß schon bei kleineren Konzentrationen, bei welchen die Einführung der Ionendurchmesser bei passender Wahl ihrer Werte zur quantitativen Beschreibung des Verhaltens noch genügt, man den verschiedenen Ionen Durchmesser zuschreiben mußte, welche im Widerspruch zu dem stehen, was man nach der Stellung der Ionen im periodischen System der Elemente erwarten würde. So zeigt z. B. die Betrachtung der Chloride der Alkalimetalle, daß in der Reihe $LiCl$, $NaCl$, KCl, $CsCl$ die mittleren Ionendurchmesser, wie sie auf Grund der Abweichungen vom Grenzgesetz bestimmt werden vom $LiCl$ zum $CsCl$ abnehmen, während man der wirklichen Größe der Ionen entsprechend das umgekehrte Verhalten erwarten würde.

Das charakteristische Verhalten konzentrierterer Lösungen starker Elektrolyte kommt, um ein Erscheinungsgebiet herauszugreifen, z. B. sehr deutlich darin zum Ausdruck, daß die Werte des osmotischen Druckes, welche man bei vollständiger Dissoziation ohne Berücksichtigung der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen berechnen würde, nicht wie das bei kleineren Konzentrationen durchweg der Fall ist unterschritten werden, sondern überschritten werden können. Ob und in welchem Maße dieses letztere eintritt, ist dabei in viel höherem Maße individuell als jenes Verhalten bei kleineren Konzentrationen. Man ist gewohnt, dieses Verhalten auf die sogenannte „Hydratation", d. h. auf eine Bindung zwischen den gelösten Ionen und den Wassermolekülen zurückzuführen, indem man für die Erhöhung des osmotischen Drucks die durch die Bindung bedingte Konzentrationsverminderung des freien Wassers verantwortlich macht.

In der vorliegenden Arbeit soll im Ausbau von P. Debye herrührender Überlegungen und Rechnungen[1]) versucht werden, diesem besonderen Verhalten konzentrierterer Lösungen eine andere Deutung zu geben, indem die Berücksichtigung der elektrischen Kraftwirkungen nicht auf die rein Coulombschen Kräfte zwischen den Ionen beschränkt, sondern auch Rücksicht genommen wird auf die Kräfte, welche zu diesem hinzukommen als Folge der Tatsache, daß die Lösung durch die in ihr vorhandenen Ionen in dielektrischer Hinsicht verändert wird. Im Laufe der folgenden Ausführungen wird es klar werden, in welchem Sinne dies gemeint ist, und inwieweit die hier versuchte Deutung mit der bisher üblichen im Zusammenhange steht.

Bei der Diskussion des experimentellen Materials wollen wir uns dabei in dieser Arbeit auf diejenigen Messungen beschränken, welche die elektromotorischen Kräfte galvanischer Zellen betreffen. Für diese besteht nämlich der Vorteil, daß die Konzentrationsabhängigkeit des thermo-

1) J. N. Brönsted u. V. K. La Mer, Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 555, 1924.

2) Auf gewisse Besonderheiten in einigen Fällen, in welchen die Werte der Iondurchmesser als sehr klein oder sogar als negativ angenommen werden mußten, um in Übereinstimmung mit den experimentellen Tatsachen zu sein, gehen wir hier nicht ein.

1) Zuerst vorgetragen von P. Debye in Züricher Vorlesungen über „Theorie der Elektrolyte", Wintersemester 1923/24. Ferner Vortrag des Verfassers auf der 29. Versammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Göttingen, Mai 1924 (beides ungedruckt). Einige qualitative Überlegungen in diesem Sinne finden sich bereits in I, III und V.

dynamischen Verhaltens bei konstanter Temperatur, untersucht werden kann, während z. B. bei der Gefrierpunktserniedrigung mit einer Änderung der Konzentration auch eine Änderung der Temperatur verknüpft ist. Wir können dabei zugleich Gelegenheit nehmen, auch auf diesem Erscheinungsgebiet nochmals das von der Theorie für kleine Konzentrationen geforderte Verhalten zu bestätigen. Messungen über Dampfdruckerniedrigungen wären zur Untersuchung des Verhaltens konzentrierterer Lösungen ebenfalls geeignet und leichter zu behandeln als die Gefrierpunktserniedrigung. Indessen erreichen für kleinere Konzentrationen die vorliegenden Messungen von Dampfdruckerniedrigungen nicht die Genauigkeit der Potentialmessungen. Zudem ist es nicht unsere Absicht in dieser Arbeit das gesamte Material zu diskutieren, sondern mehr den Versuch für eine Theorie konzentrierterer Lösungen starker Elektrolyte zu geben; eine Diskussion auch jenen Materials sei späteren Untersuchungen vorbehalten.

I. Teil. Theorie.

§ 1. Ideale und reale Lösungen; Aktivitätspotentiale und Aktivitätskoeffizienten.

Bevor wir auf die speziellen Überlegungen und Rechnungen eingehen, welche eine Theorie des Verhaltens der Elektrolytlösungen liefern sollen, erscheint es nützlich, zur Erleichterung der späteren Darstellung nochmals ganz kurz die thermodynamischen Grundlagen zusammenzufassen, welche unabhängig von jeder speziellen molekulartheoretischen Vorstellung für eine Lösung Gültigkeit haben. Wir schließen uns dabei der von P. Debye gegebenen Darstellungs- und Bezeichnungsweise (III) an.

Unter einer idealen Lösung verstehen wir eine solche Lösung, deren Energie $\overline{U}$ und Volumen $\overline{V}$ sich für alle Konzentrationen als lineare Funktionen der Molekülzahlen darstellen lassen, für die also gilt[1]):

$$\overline{U} = \sum_i u_i N_i \qquad (1)$$

$$\overline{V} = \sum_i v_i N_i \qquad (2)$$

(N_i Molekülzahlen der Molekül- (oder Ionen-) sorten i; u_i, v_i Energien bzw. Volumina, welche nur von den äußern Variabeln, z. B. Druck p und Temperatur T, nicht aber von den Molekülzahlen oder ihren Verhältnissen abhängen.)

Sei

$$\overline{Z} = \overline{U} - T\overline{S} + p\overline{V}, \qquad (3)$$

das Gibbsche thermodynamische Potential der idealen Lösung (S Entropie), dann hat dieses die Form[1])

$$\overline{Z} = \sum_i N_i \zeta_i + kT \sum_i N_i \log c_i \qquad (4)$$

wobei die ζ_i Energien sind, welche nur von Druck und Temperatur, nicht aber von den Molekülzahlen und auch nicht von deren Verhältnissen abhängen, und

$$c_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \qquad (5)$$

die Molenbrüche bedeuten; $k = 1{\cdot}371 \cdot 10^{-16}$ erg ist die Boltzmannsche Konstante.

Für alle Gleichgewichte kommt es darauf an, die Änderungen zu untersuchen, welche $\overline{Z}$ bei einer bei konstantem Druck und konstanter Temperatur vorgenommenen (virtuellen) Änderung der Molekülzahlen erfährt. Bezeichnen wir eine solche Änderung mit δ, so wird[2]):

$$\delta \overline{Z} = \sum_i \frac{\partial \overline{Z}}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i (\zeta_i + kT \log c_i)\, \delta N_i, \qquad (6)$$

oder

$$\delta \overline{Z} = \sum_i \mu_i \delta N_i \qquad (7)$$

mit den „chemischen Potentialen"

$$\mu_i = \frac{\partial \overline{Z}}{\partial N_i} = \zeta_i + kT \log c_i. \qquad (8)$$

$\overline{Z}$ selbst kann auch geschrieben werden

$$\overline{Z} = \sum_i N_i \frac{\partial \overline{Z}}{\partial N_i} = \sum_i N_i \mu_i. \qquad (9)$$

Während für eine unendlich verdünnte Lösung (d. h. eine Lösung, in welcher die Anzahl der Moleküle einer Sorte, die aller übrigen Sorten unendlich überwiegt) die linearen Ansätze (1) und (2) für die Energie und das Volumen, und damit der Ausdruck (4) für das thermodynamische Potential immer gelten, werden für eine reale (wirkliche) Lösung endlicher Konzentration jene beiden Ansätze nicht mehr zutreffen, und infolgedessen auch der Ausdruck für das thermodynamische Potential $\overline{Z}$ der realen Lösung sich von dem der idealen Lösung unterscheiden. Von vornherein kann man nur sagen, daß das $\overline{Z}$ der realen Lösung eine homogene Funktion ersten Grades in den

1) Der lineare Ansatz für das Volumen bedeutet physikalisch, daß bei einer Verdünnung der Lösung keine Volumänderung stattfindet, nicht aber etwa, daß bei der Auflösung eines festen Bestandteiles keine Volumänderung auftrate. Die Größen v_i für das Gelöste (oder wenigstens ihre Summen) können aus der Dichte der Lösung berechnet werden.

1) S. z. B. M. Planck, Thermodynamik.

2) Weil wegen $\sum_i c_i = 1$ ist: $\sum_k N_k \frac{\partial \log c_k}{\partial N_i} = 0$.

Molekülzahlen sein muß[1]), da bei einer im gleichen Verhältnis vorgenommenen Vermehrung aller Molekülzahlen sich auch Z selber in diesem Verhältnis vermehren muß. Es gilt also:

$$Z = \sum_i N_i \lambda_i \tag{10}$$

wobei die λ_i Funktionen von p, T und den Konzentrationen c_i sind, nicht aber von den Molekülzahlen selber abhängen.

Da nun bei den zu untersuchenden Lösungen die Anzahl der Moleküle einer Sorte (der als Lösungsmittel bezeichneten) die der übrigen Sorten (des Gelösten) immer noch stark überwiegt, und der lineare Ansatz (1) und (2) für $\overline{U}$ und $\overline{V}$ und damit der Ausdruck (4) für $\overline{Z}$ für unendliche Verdünnung streng richtig ist, so wird es zweckmäßig sein, das Verhalten der realen Lösung mit dem der idealen zu vergleichen; setzt man also:

$$Z = \overline{Z} + W, \tag{11}$$

wo W den Unterschied der thermodynamischen Potentiale von idealer und realer Lösung angibt, so muß W die Form haben:

$$W = \sum_i N_i w_i \tag{12}$$

wobei die w_i Energien sind, welche außer von p und T von den Konzentrationen, nicht aber von den Molekülzahlen selber abhängen. Führt man statt der w_i die von Debye als „Aktivitätspotentiale" bezeichneten Größen

$$h_i = e^{\frac{w_i}{kT}} \tag{13}$$

oder

$$w_i = kT \log h_i \tag{13a}$$

ein, so kann W auch geschrieben werden:

$$W = kT \sum_i N_i \log h_i, \tag{14}$$

und nach (4) und (11):

$$Z = \sum_i N_i (\zeta_i + kT \log c_i h_i). \tag{14a}$$

Die Änderung δZ, welche das Z der wirklichen Lösung bei einer bei konstantem p, T vorgenommenen Änderung der Molekülzahlen erfährt, wird

$$\delta Z = \sum_i \frac{\partial Z}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \left(\frac{\partial \overline{Z}}{\partial N_i} + \frac{\partial W}{\partial N_i} \right) \delta N_i;$$

oder

$$\delta Z = \sum_i \Big(\zeta_i + kT \log c_i + kT \Big[\log h_i + \sum_j N_j \frac{\partial \log h_j}{\partial N_i} \Big] \Big) \delta N_i.$$

Führt man die „Aktivitätskoeffizienten" f_i gemäß

$$\log f_i = \frac{1}{kT} \frac{\partial W}{\partial N_i} = \frac{1}{kT} \Big(w_i + \sum_j N_j \frac{\partial w_j}{\partial N_i} \Big) = \log h_i + \sum_j N_j \frac{\partial \log h_j}{\partial N_i} \tag{16}$$

so kann δZ auch geschrieben werden:

$$\delta Z = \sum_i (\zeta_i + kT \log c_i f_i) \delta N_i \tag{17}$$

mit den chemischen Potentialen

$$\mu_i = \frac{\partial Z}{\partial N_i} = \mu_i + kT \log f_i = \zeta_i + kT \log c_i f_i$$

(vgl. (8)). Das δZ und die μ_i der realen Lösung unterscheiden sich also von den entsprechenden Größen der idealen Lösung dadurch, daß alle Konzentrationen mit den entsprechenden Aktivitätskoeffizienten multipliziert erscheinen. Dabei hängt nach (16) und (12) jeder Aktivitätskoeffizient von den Konzentrationen aller übrigen Molekülsorten ab.

Es mag hier noch eine Bemerkung Platz finden, welche den Zusammenhang zwischen den Aktivitätskoeffizienten und den Aktivitätspotentialen näher beleuchtet. Da Z eine homogene Funktion ersten Grades in den Molekülzahlen sein muß, so kann Z selbst auch geschrieben werden:

$$Z = \sum_i N_i \frac{\partial Z}{\partial N_1} = \sum_i N_i (\zeta_i + kT \log c_i f_i) \tag{18}$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit (14a), so sieht man, daß notwendigerweise

$$\sum_i N_i \log h_i = \sum_i N_i \log f_i$$

sein muß, oder nach (16):

$$\sum_i \sum_j N_i N_j \frac{\partial \log h_j}{\partial N_i} = 0.$$

Es kann und wird sich also das einzelne f_i von dem entsprechenden h_i unterscheiden, insgesamt aber muß

$$\sum_i N_i (\log h_i - \log f_i)$$

verschwinden. Für die Wahl der einzelnen h_i ist also eine gewisse Freiheit vorhanden. Vom allgemeinen Standpunkte aus erschiene es mithin unrationell, neben den f_i noch die h_i einzuführen. Da aber die Art und Weise, wie man auf einem einfachen Wege über die h_i zur Bestimmung der f_i gelangt, für die h_i bestimmte Einzelwerte liefert, ziehen wir es vor, die h_i beizubehalten.

§ 2. Stellungnahme zur Frage nach der Existenz chemischer Ionenhydrate.

Die erste Frage, welche bei der Behandlung der Elektrolytlösungen auftritt, und von deren

1) S. z. B. M. Planck, Thermodynamik.

Beantwortung alles weitere abhängt, muß nach dem Vorangehenden die Frage nach den in der Lösung vorkommenden Molekül- und Ionensorten sein. Hierauf kann man von vornherein keine sichere Antwort geben. Deshalb kann man nur so verfahren, daß man darüber bestimmte Annahmen macht, die vielleicht aus anderen Gründen (chemischen oder optischen) nahegelegt werden können, aus diesen Annahmen Folgerungen zieht und zusieht wie sich diese an der Erfahrung bewähren. In diesem Sinne wurde für die starken Elektrolyte die Annahme der vollständigen Dissoziation zugrunde gelegt und bestätigt. Man kann den Sachverhalt auch umgekehrt ansehen und folgendermaßen sagen: Man nehme an, es gäbe vollständig dissoziierte Elektrolyte und leite auf Grund theoretischer Überlegungen ab, wie sich solche verhalten müssen. Dann stellt man fest, daß es Elektrolyte gibt, welche diesem Verhalten entsprechen; für diese wird man also nunmehr vollständige Dissoziation annehmen. Es sind das diejenigen Elektrolyte, die man als starke bezeichnet hat.

Die Frage nach den in der Lösung vorhandenen Molekül- und Ionensorten ist aber mit der Beantwortung der Frage, ob teilweise oder vollständig dissoziiert, noch nicht erledigt. Sieht man doch vom Standpunkte der üblichen Anschauungen aus die Ionen als „hydratisiert" (oder in nicht wässerigen Lösungsmitteln als „solvatisiert") an, und versteht unter dieser „Hydratation" eine Bindung von Wassermolekülen durch die Ionen. Dabei wird die Art und Weise dieser Bindung nicht immer näher präzisiert; sie wird oft als chemische Bindung, oft als eine Bindung aufgefaßt, welche durch andere als chemische (elektrische) Kräfte bedingt wird.

Betrachtet man die Bindung als eine chemische, so heißt das, man nimmt die Existenz neuer Ionensorten (Verbindungen der Ionen mit einem oder mehreren Wassermolekülen) in der Lösung an, und das hat für die Beurteilung und Deutung des thermodynamischen Verhaltens der Lösung gewisse Konsequenzen, welche einmal darin bestehen, daß die aus der Menge des in Lösung gebrachten Salzes berechneten Konzentrationen (Molenbrüche) kleiner sind als die der hydratisierten Ionen, weil die Zahl der freien Wassermoleküle durch die Hydratation vermindert wird (Biltz, Jones); dann muß aber ihre Existenz auch noch in anderer Weise eine Rolle spielen in solchen Fällen, bei denen es sich um Gleichgewichte zwischen der Lösung und einer Phase handelt, in welcher die Ionen im unhydratisierten Zustand enthalten sind, wie z. B. bei einer Metallelektrode (Bjerrum[1]). Denn beim Übertritt aus der Lösung in die andere Phase muß das Ion „dehydratisiert" werden, und die Dehydratisierungsarbeit hängt von der Zusammensetzung der Lösung (genauer der Aktivität des Wassers) ab (s. § 3). Unter Berücksichtigung beider Umstände hat Bjerrum versucht, die Anzahl der von den verschiedenen Ionen gebundenen Wassermoleküle näherungsweise zu berechnen. Dieser Berechnung legte er allerdings die Annahme zugrunde, daß der log des Aktivitätskoeffizienten eines unhydratisierten Ions für den ganzen in Betracht kommenden Konzentrationsbereich proportional der dritten Wurzel aus der Konzentration gesetzt werden könne. Diese Annahme läßt sich nicht aufrecht erhalten und deshalb können wir — abgesehen von den besonderen Einflüssen der elektrischen Kräfte, welche bei höheren Konzentrationen zu berücksichtigen sind — den von Bjerrum angegebenen Zahlen keine reelle Bedeutung beimessen.

Der Ansicht von der Existenz chemischer Ionenhydrate (wobei es für eine Ionensorte noch verschieden stark hydratisierte, d. h. mit verschieden viel Wassermolekülen verbundene Ionen geben kann) läßt sich die andere Ansicht gegenüberstellen: es gibt in der Lösung überhaupt keine chemischen Verbindungen zwischen den Ionen und den Wassermolekülen, sondern ihre Existenz wird nur vorgetäuscht durch Kraftwirkungen nicht chemischer (elektrischer) Natur zwischen den Ionen und den Molekülen des Lösungsmittels bzw. zwischen den Ionen im Lösungsmittel untereinander. Man erkennt die Analogie zwischen den Fragestellungen: teilweise oder völlig dissoziiert einerseits, und hydratisiert oder nicht hydratisiert andrerseits. Wie auf die erste Frage keine allgemeine Antwort gegeben werden kann, sondern die Entscheidung von Fall zu Fall getroffen werden muß (und im Falle der starken Elektrolyte zugunsten der vollständigen Dissoziation ausfällt), so wird man es von vornherein als wahrscheinlich ansehen, auch im zweiten Fall keine generelle Entscheidung für die eine oder die andere Möglichkeit treffen zu können. Auch hier wird man erwarten, daß es ebensowohl Ionen geben kann, welche Hydrate bilden, wie solche, die dies nicht tun. In einem bestimmten Falle wird eine Entscheidung jedenfalls nur möglich sein auf Grund einer eingehenden theoretischen Untersuchung der Konsequenzen der einen oder andern der beiden Annahmen und der Konfrontierung der Ergebnisse dieser Untersuchung mit dem Experiment. Die Verhältnisse liegen hier aber wesentlich komplizierter als im Falle der Beantwortung der Frage völlig oder teilweise dissoziiert. Denn während die letztere

[1] N. Bjerrum, Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chemie 109, 275, 1920.

Frage nach der entwickelten Theorie entschieden werden kann auf Grund des charakteristischen Verhaltens bei kleinen Konzentrationen, in welchem nach der Theorie das individuelle Verhalten bei vollständig dissoziierten Elektrolyten zurücktritt und nur die Wertigkeiten der Ionen maßgebend werden, kann zu einer Untersuchung der Frage nach der Hydratation der Ionen nur das Verhalten bei höheren Konzentrationen dienen, und für dieses muß man eine ganze Reihe von Einflüssen als mitbestimmend ansehen, welche ihrer Individualität wegen viel ungenauer bekannt und auch theoretisch schwieriger zu fassen sind.

Wird man so wohl auch noch nicht hoffen, in jedem Falle eine präzise Antwort auf die Frage hydratisiert oder unhydratisiert geben zu können, so darf man sich doch zunächst die Aufgabe stellen, zu versuchen, theoretisch diejenigen Einflüsse zu fassen und zu berechnen, welche außer der eventuellen Existenz chemischer Ionenhydrate für das Verhalten konzentrierterer Lösungen von maßgebendem Einfluß sein müssen, und von dem Ergebnis eine Anbahnung der Klärung jener Frage erhoffen. Dabei wird man naturgemäß zunächst so vorgehen, daß man von der Annahme der chemischen Hydratation ganz absieht, um die andern Einflüsse in reiner Form zu erhalten. In diesem Sinne sind die folgenden Überlegungen und Rechnungen aufzufassen, welche sich auf das Verhalten konzentrierterer Lösungen beziehen. Um das Ergebnis der Untersuchungen vorweg zu nehmen, scheint es, daß wenigstens in vielen Fällen bei den starken Elektrolyten der wirklichen Hydratation lange nicht die Rolle zukommt, die man ihr sonst vielfach zuzuschreiben geneigt ist, sondern die Erscheinungen im wesentlichen durch die Berücksichtigung elektrischer Kräfte ihre Deutung finden. Welcher Art diese Kräfte sind und in welcher Weise sie wirken, wird in den späteren Ausführungen dieser Arbeit ausführlicher behandelt werden.

§ 3. Allgemeines über Elektrodenpotentiale und ihre Verwendung zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten.

In eine Elektrolytlösung sei eine Elektrode I eingetaucht, welche in bezug auf ein in der Lösung enthaltenes Ion, das wir durch den Index k charakterisieren wollen und das z_k wertig sei (z_k mit Vorzeichen), reversibel ist. Gefragt werde nach der Konzentrationsabhängigkeit des elektrischen Potentials Ψ_I, welches die Elektrode I gegen die Lösung annimmt. Diese Frage kann unter Anwendung des thermodynamischen Potentials bekanntlich folgendermaßen beantwortet werden.

Die Bedingung für das Gleichgewicht zwischen Elektrode und Lösung lautet: Bei einer unter konstantem Druck und konstanter Temperatur vorgenommenen (virtuellen) Überführung eines Ions der Sorte k aus der Lösung in die Elektrode muß die Variation des gesamten thermodynamischen Potentials plus der zur Überführung notwendigen elektrischen Arbeit verschwinden. Ist Z das thermodynamische Potential der Lösung, Z' das der Elektrode und δA_e die bei der Überführung zu leistende elektrische Arbeit, so muß also gelten:

$$\delta Z + \delta Z' + \delta A_e = 0. \qquad (19)$$

Nun ist zunächst für den Übergang eines Ions der Sorte k aus der Lösung in die Elektrode:

$$\delta Z = -\frac{\partial Z}{\partial N_k} = -(\zeta_k + kT \log c_k f_k).$$

Ferner kann das thermodynamische Potential Z' der Elektrode geschrieben werden:

$$Z' = \mu_k' N_k' + \cdots,$$

wo N_k' die Anzahl Ionen der Sorte k und μ_k' ihr chemisches Potential in der Elektrode ist, und die Punkte andeuten sollen, daß in der Elektrode noch weitere Molekül- oder Ionensorten vorhanden sind; die Änderung von Z' bei dem Übergang wird also:

$$\delta Z' = \frac{\partial Z'}{\partial N_k'} = \mu_k'.$$

Schließlich ist die zur Überführung notwendige elektrische Arbeit:

$$\delta A_e = \Psi_I \varepsilon z_k,$$

da Ψ_I die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Lösung und εz_k die überführte Ladung ist ($\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh., elektrisches Elementarquantum). Also folgt aus der Gleichgewichtsbedingung (19):

$$\Psi_I = \frac{\zeta_k - \mu_k'}{\varepsilon z_k} + \frac{kT}{\varepsilon z_k} \log c_k f_k. \qquad (20)$$

ζ_k hängt nicht von den Konzentrationen ab, sondern nur von Druck und Temperatur, μ_k', das chemische Potential der Ionensorte k in der Elektrode, ist allgemein noch abhängig von den Konzentrationen der Ionen- und Molekülsorten in der Elektrode. Nimmt man aber, wie das z. B. im Falle einer Metall- oder Salzelektrode berechtigt ist, an, die Beschaffenheit der Elektrode sei durch Druck und Temperatur vollständig bestimmt, oder sorgt man z. B. bei Amalgamelektroden durch Konstanthalten der Amalgamkonzentration dafür, daß dieses der Fall ist, dann ist auch μ_k' nur von Druck und Temperatur abhängig, und es kann gesetzt werden

$$\frac{\zeta_k - \mu_k'}{\varepsilon z_k} = \Psi_I^0 \qquad (20a)$$

wobei ψ_l^0 ein Potential ist, das bei gegebener Elektrode, gegebenem Lösungsmittel und gegebenem Ion k nur von Druck und Temperatur abhängt[1]). Dann wird also (20):

$$\psi_l = \psi_l^0 + \frac{kT}{\varepsilon z_k} \log c_k f_k . \qquad (20b)$$

Diese Formel für das Potential der Elektrode gilt ganz allgemein, wenn unter c_k der Molenbruch derjenigen Ionensorte verstanden wird, welche in der Elektrode vorhanden ist; eine Schwierigkeit ihrer Anwendung zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten besteht aber darin, daß im allgemeinen der Molenbruch c_k nicht bekannt ist. Hat man es jedoch mit einer Elektrolytlösung zu tun, in der alles vollständig dissoziiert ist, und in der die Ionen keine Hydrate bilden, dann kann man natürlich leicht die c_k-Konzentration durch die üblichen der Messung direkt zugänglichen Konzentrationen ausdrücken[2]).

Für das Spätere ist es nützlich die Zusammenhänge anzugeben, welche für diese Umrechnungen gelten. Ist V das Volumen, ϱ die Dichte der Lösung, und sind N_i die Anzahlen der in der Lösung vorhandenen Teilchensorten i ($i = 0$ Lösungsmittel, $i = 1 \ldots s$ Gelöstes) also $N_i/\mathfrak{N}$ ($\mathfrak{N} = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ Loschmidtsche Zahl), die Anzahlen der in der Lösung vorhandenen Mole der Teilchensorte i und schließlich M_i die entsprechenden Molekulargewichte, dann sind definitionsgemäß:

Die Molenbrüche:

$$c_i = \frac{N_i}{N_0 + \sum_{i=1}^{s} N_i} = \frac{N_i/\mathfrak{N}}{N_0/\mathfrak{N} + \sum_{i=1}^{s} N_i/\mathfrak{N}} . \qquad (21)$$

Die Konzentrationen γ_i in Mol pro Liter Lösung:

$$\gamma_i = \frac{N_i}{\mathfrak{N} V} \cdot 1000 ; \qquad (22)$$

Die Konzentrationen γ_i' in Mol pro 1000 g Lösungsmittel:

$$\gamma_i' = \frac{N_i}{N_0 M_0} \cdot 1000 = \frac{N_i/\mathfrak{N}}{N_0 M_0/\mathfrak{N}} \cdot 1000 . \qquad (23)$$

Die Dichte ϱ:

$$\varrho = \frac{N_0 M_0/\mathfrak{N} + \sum_{i=1}^{s} N_i M_i/\mathfrak{N}}{V} . \qquad (24)$$

Daraus ergaben sich leicht folgende Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Konzentrationen:

$$\gamma_i = \frac{\gamma_i' \varrho}{1 + \sum_{i=1}^{s} \frac{M_i \gamma_i'}{1000}} ; \qquad (25)$$

$$\gamma_i' = \frac{\gamma_i}{\varrho - \sum_{i=1}^{s} \frac{M_i \gamma_i}{1000}} ; \qquad (26)$$

$$c_i = M_0 \frac{\frac{\gamma_i'}{1000}}{\varrho - \sum_{i=1}^{s} (M_i - M_0) \frac{\gamma_i'}{1000}} ; \qquad (27a)$$

$$c_i = M_0 \frac{\frac{\gamma_i'}{1000}}{1 + M_0 \sum_{i=1}^{s} \frac{\gamma_i'}{1000}} . \qquad (27b)$$

Die angegebenen Zusammenhänge (21) bis (27b) gelten ganz allgemein, auch für nicht vollständig dissoziierte Elektrolyte und bei Existenz von Hydraten; man muß nur die Größen c_i, γ_i, γ_i', M_i auf die in der Lösung wirklich vorhandenen Molekül- und Ionensorten beziehen. Im Falle vollständig dissoziierter Elektrolyte und nicht hydratisierter Ionen sind dabei die γ_i, γ_i' und M_i direkt die Größen wie man sie aus der Menge und chemischen Zusammensetzung des aufgelösten Salzes (oder der Salze) errechnet. Sind aber die Ionen eines vollständig dissoziierten Elektrolyten hydratisiert, dann ist zu bedenken, daß durch die Hydratation die Anzahl der freien Wassermoleküle vermindert wird und die Molekulargewichte der hydratisierten Ionen andere (größere) sind als die der unhydratisierten. Eine weitere Komplikation kann dadurch eintreten, daß ein Ion verschiedene Hydrate zu bilden vermag. Wir verzichten jedoch darauf, die bei Hydratation der Ionen eintretenden Verhältnisse näher zu diskutieren, da wir im folgenden stets die Annahme zugrunde legen werden, daß in der Lösung keine Hydrate vorhanden sind. Nur beim Wasserstoffion, für welches Fajans[1]) auf Grund ganz anderer Überlegungen die Existenz eines Hydrates H_3O^+ wahrscheinlich gemacht hat, werden wir den Einfluß dieser Hydratation untersuchen.

Bei der Deutung der Formel (20b) für das Potential der Elektrode ist im Falle hydratisierter Ionen noch ein Punkt zu beachten, der nach dem Vorangehenden eigentlich selbstverständlich ist, aber lange nicht berücksichtigt wurde, und auf den Bjerrum[2]) hingewiesen hat. Es wurde oben bemerkt, daß in jener

1) Dieses Potential enthält den Nernstschen „Lösungsdruck".

2) Genau genommen muß man hierfür auch noch voraussetzen, daß die Moleküle des Lösungsmittels sich nicht chemisch zu Assoziationsmolekülen verbinden. Indessen kann ein solcher Einfluß, wie man sich unschwer überzeugt, nur eine verhältnismäßig recht geringe Rolle spielen, und wir werden deshalb ganz von ihm absehen.

1) K. Fajans und G. Joos, Zeitschr. f. Physik **23**, 1, 1924.

2) N. Bjerrum, l. c. S. 97; vgl. auch Zeitschr. phys. Chem. **104**, 406, 1923.

Formel unter c_k bzw. f_k die Konzentration bzw. der Aktivitätskoeffizient desjenigen Ions zu verstehen ist, welches in der Elektrode vorhanden ist; dieses ist aber das unhydratisierte Ion. Ist das Ion in der Lösung hydratisiert, so darf man also in (20b) unter c_k und f_k nicht die Konzentration und den Aktivitätskoeffizienten des hydratisierten Ions verstehen. Will man in die Formel für das Potential die Konzentration und den Aktivitätskoeffizienten des hydratisierten Ions einführen, so muß man bedenken, daß zwischen hydratisierten und unhydratisierten Ionen in der Lösung ein Gleichgewicht besteht, welches durch das (verallgemeinerte) Massenwirkungsgesetz geregelt wird. Nimmt man an, das Ion bilde nur ein einziges, m-faches Hydrat, und nennt man die Konzentration und den Aktivitätskoeffizienten dieses Hydrats c_k^*, bzw. f_k^*, so gilt für dieses Gleichgewicht:

$$\frac{c_k f_k \cdot (c_0 f_0)^m}{c_k^* f_k^*} = K_m \text{ oder } c_k f_k = K_m \frac{c_k^* f_k^*}{(c_0 f_0)^m},$$

wobei K_m die für den Zerfall des hydratisierten Ions in ein unhydratisiertes Ion und in m Moleküle Wasser maßgebende Gleichgewichtskonstante ist. Daraus folgt für das Potential der Elektrode nach (20b):

$$\psi_i = \psi_i^{0*} + \frac{kT}{z_k \varepsilon}\left|\log c_k^* f_k^* - m \log c_0 f_0\right|, \quad (28)$$

wobei[1])

$$\psi_i^{0*} = \psi_i^0 + \frac{kT}{\varepsilon z_k} \log K_m. \quad (28a)$$

Will man also aus Potentialmessungen auf die Aktivitätskoeffizienten hydratisierter Ionen schließen, so hat man zu berücksichtigen, daß die Aktivität $c_0 f_0$ des Wassers eine Rolle spielt. Es rührt dies daher, daß zum Übertritt eines Ions aus der Lösung in die Elektrode das Ion von den mit ihm verbundenen Wassermolekülen befreit werden muß, und die dazu notwendige Arbeit von der Aktivität des Wassers abhängig ist.

In allen thermodynamischen Gesetzen treten als maßgebende Konzentrationen ursprünglich die Molenbrüche c_i auf, und die im bisherigen benutzten Aktivitätskoeffizienten können als die Faktoren definiert werden, mit denen diese Konzentrationen zu multiplizieren sind, damit die für die idealen Lösungen gültigen Gesetze für die realen Lösungen Gültigkeit erhalten. Wir wollen deshalb diese, mit f_i bezeichneten, Aktivitätskoeffizienten „rationelle Aktivitätskoeffizienten" nennen. Will man die Gesetze in den praktisch gebräuchlichen Konzentrationen γ_i oder γ_i' schreiben, so hat man also die c_i-Konzentrationen durch jene auszudrücken. Da nun für verdünntere Lösungen die in den drei verschiedenen Weisen gemessenen Konzentrationen näherungsweise einander proportional sind, und es meist nur auf die Verhältnisse der Konzentrationen ankommt (oder eine Konstante auftritt, in die man den Proportionalitätsfaktor einbeziehen kann, wie hier bei einem Potential der Elektrode), so wird in der Praxis für gewöhnlich so verfahren, daß man in die thermodynamischen Gesetze statt der c_i gleich die γ_i bzw. γ_i' einsetzt und als Aktivitätskoeffizienten diejenigen Faktoren definiert, mit welchen die γ_i bzw. γ_i' multipliziert werden müssen, damit die eigentlich die c_i enthaltenden Gesetze für die γ_i bzw. γ_i' gültig werden. Wir wollen diese Aktivitätskoeffizienten „praktische Aktivitätskoeffizienten" nennen[1]) und mit φ_i bzw. φ_i' bezeichnen. Es ist klar, daß diese dann nicht nur die Abweichungen von den Gesetzen der idealen Lösungen messen, sondern gleichzeitig die Umrechnung der c_i in die γ_i bzw. γ_i' enthalten. Bei einer genaueren Untersuchung des Verhaltens konzentrierterer Lösungen wird man dies natürlich beachten müssen. Die Zusammenhänge zwischen den praktischen und rationellen Aktivitätskoeffizienten ergeben sich unmittelbar aus den Zusammenhängen für die Konzentrationen, denn es muß gelten:

$$c_i f_i = \gamma_i \varphi_i = \gamma_i' \varphi_i';$$

also folgt aus (27a):

$$\varphi_i = f_i \frac{M_0}{1000} \frac{1}{\varrho - \sum_{i=1}^{s} (M_i - M_0) \frac{\gamma_i}{1000}}, \quad (29)$$

und aus (27b):

$$\varphi_i' = f_i \frac{M_0}{1000} \frac{1}{1 + M_0 \sum_{i=1}^{s} \frac{\gamma_i'}{1000}}. \quad (29a)$$

Nun kann man die Aktivitätskoeffizienten immer nur als bis auf einen konstanten (d. h. konzentrationsunabhängigen) Faktor bestimmt ansehen, denn den log eines konstanten Faktors kann man immer in das entsprechende ζ_i einbeziehen. Normiert man die φ_i und φ_i' so, daß sie in der Grenze für verschwindende Konzentrationen des Gelösten den f_i gleich werden, dann kann man für die so normierten φ_i bzw. φ_i' auch schreiben:

1 Es ist $\log K_m = (\zeta_k^* - \zeta_k - m\zeta_0)/kT$, wobei ζ_k^* der konzentrationsunabhängige Anteil des chemischen Potentials des hydratisierten Ions ist, und somit nach (20a):
$\psi_i^{0*} = (\zeta_k^* - m\zeta_0 + \mu\varepsilon')/kT$.

1) Die φ_i sind von Brönsted „stöchiometrische Aktivitätskoeffizienten" genannt worden.

$$\varphi_i = f_i \frac{1}{\frac{\varrho}{\varrho_0} + \frac{1}{\varrho_0 i=1}\sum (M_i - M_0)\frac{\gamma_i}{1000}}, \quad (30)$$

wobei ϱ_0 die Dichte des reinen Lösungsmittel ist, bzw.:

$$\varphi_i' = f_i \frac{1}{1 + M_0 \sum_{i=1} \frac{\gamma_i}{1000}}. \quad (30a)$$

Dabei sind die f_i von vornherein normiert, daß sie in der Grenze für verschwindende Konzentrationen gleich 1 werden, da hierfür die Lösung ideal wird, also werden die so normierten φ_i bzw. φ_i' in der Grenze für verschwindende Konzentrationen ebenfalls gleich 1.

Im Vorangehenden war immer die Rede von dem Potential Ψ_I einer Elektrode I gegen die Lösung. Bekanntlich ist es nun nicht möglich, ein solches einzelnes Potential mit genügender Genauigkeit zu messen, sondern nur die Potentialdifferenz zwischen zwei verschiedenen Elektroden. Die denkbar einfachste Anordnung ist die, bei welcher eine zweite, in bezug auf ein anderes in der Lösung vorhandenes Ion, das durch den Index l charakterisiert und z_l wertig sei, reversible Elektrode II in die Lösung eingetaucht ist. Dann gilt für das Potential dieser Elektrode gegen die Lösung:

$$\Psi_{II} = \Psi_{II}^0 + \frac{kT}{\varepsilon z_l} \log c_l f_l,$$

mit

$$\Psi_{II}^0 = \frac{\xi_l - \mu'_l}{\varepsilon z_l}$$

und für die Potentialdifferenz Ψ der ersten gegen die zweite Elektrode, die „elektromotorische Kraft der Zelle“:

$$\Psi = \Psi_I - \Psi_{II} = \Psi_0 + \frac{kT}{\varepsilon} \left| \frac{1}{z_k} \log c_k f_k - \frac{1}{z_l} \log c_l f_l \right| \quad (31)$$

mit

$$\Psi_0 = \Psi_I^0 - \Psi_{II}^0.$$

Die Potentialmessung kann also nicht dazu verwendet werden, einzelne Aktivitätskoeffizienten zu messen, sondern nur Kombinationen von solchen. Eine angenäherte Bestimmung von Einzelaktivitäten wird allerdings ermöglicht durch Heranziehung von Messungen mit Konzentrationszellen, bei denen man das Diffusionspotential durch geeignete Maßnahmen weitgehend eliminieren kann. Indessen haftet diesen Messungen, bei denen es sich eben um kein thermodynamisches Gleichgewicht handelt, immer noch eine gewisse Unsicherheit an. Wir werden deshalb die Heranziehung solcher Messungen nach Möglichkeit vermeiden, bzw. wenn wir sie doch verwenden, bei den daraus zu ziehenden Folgerungen Vorsicht beobachten.

§ 4. Das charakteristische Verhalten starker Elektrolyte bei hohen Konzentrationen.

Als Beispiel, an dem wir zunächst das besondere Verhalten der starken Elektrolyte bei hohen Konzentrationen näher beleuchten wollen, wählen wir eine von Allmand und Polack[1]) gemessene Zelle:

$$Hg\,Na_x \mid Na\,Cl \mid Hg\,Cl\,Hg.$$

Für diese elektromotorische Kraft dieser Zelle gilt nach (31), wenn $c_k = c_l = c$ gesetzt wird:

$$\Psi = \Psi_0 + \frac{kT}{\varepsilon} \log c^2 f_{Na} f_{Cl}. \quad (32)$$

Setzt man die Zahlenwerte für k, ε ein und mißt das Potential in Volt, bezeichnet in Volt gemessene Potentiale mit E und rechnet mit Briggschen Logarithmen, dann wird für 25°C[2]) ($T = 298$) die elektromotorische Kraft:

$$E = E_0 + 0{,}05915\, {}^{10}\log c^2 f_{Na} f_{Cl} \text{ Volt}, \quad (32a)$$

oder

$$E = E_0 + 0{,}1183\, {}^{10}\log c \sqrt{f_{Na} f_{Cl}}. \quad (32b)$$

Das geometrische Mittel aus den Einzelaktivitätskoeffizienten der Ionen nennen wir den Aktivitätskoeffizienten des $Na\,Cl$ schlechthin und bezeichnen ihn mit f:

$$f = \sqrt{f_{Na} f_{Cl}}; \quad (32c)$$

dann wird

$$E = E_0 + 0{,}1183\, {}^{10}\log c f. \quad (32d)$$

Ist E in Abhängigkeit von c bekannt, dann kann daraus ${}^{10}\log f$ bis auf eine additive Konstante bestimmt werden zu:

$$ {}^{10}\log f + \frac{E_0}{0{,}1183} = \frac{E}{0{,}1183} - {}^{10}\log c. \quad (33)$$

Unter Zugrundelegung unserer Annahmen, daß das $Na\,Cl$ vollständig dissoziiert ist und seine Ionen keine chemischen Hydrate bilden, kann c nach (27a) aus den von den Autoren angegebenen Konzentrationen γ (Mol pro Liter Lösung) berechnet werden, wenn man noch die Dichte ϱ der Lösung bei den verschiedenen Konzentrationen kennt. Da ${}^{10}\log f$ zunächst

1) A. J. Allmand und W. C. Polack, Journ. of the Chem. Soc. **115**, 1020, 1919.

2) Das Potential der Zelle wurde von den Autoren für die Temperaturen 18° und 25°C gemessen; es ist nicht unsere Absicht, in dieser Notiz die verhältnismäßige geringfügige Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der Temperatur zu untersuchen. Wir werden vielmehr durchgehend solche Messungen benutzen, die bei 25° vorgenommen wurden.

Tabelle I. $NaCl$, 25° C.

γ	$\sqrt{2\gamma}$	$\Delta\varrho = \varrho - 1$	$\frac{1000\,c}{M_0}$	E [1]	$^{10}\log f + \text{const}$
0,01	0,1414	−0,0030	0,010	[−2,3585 + 0,0005]	[−17,936 + 0,004]
0,02	0,2000	−0,0015	0,020	−2,3267	−17,963
0,10	0,4472	+0,0010	0,100	−2,2527	−18,031
0,50	1,000	+0,0172	0,497	−2,1769	−18,085
1,00	1,414	+0,0374	0,985	−2,1430	−18,096
3,00	2,449	+0,1120	2,873	−2,0784	−18,015
5,41	3,295	+0,1970	5,04	−2,0283	−17,835

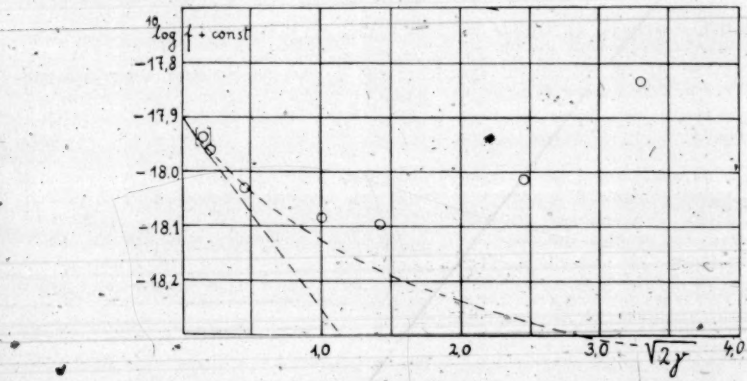


Fig. 1.

doch nur bis auf die unbekannte additive Konstante $E_0/0{,}1183$ bestimmt ist, so wurde der bequemeren Berechnung wegen nicht der Ausdruck

$$\frac{E}{0{,}1183} - {}^{10}\log c\,,$$

sondern

$$\frac{E}{0{,}1183} - {}^{10}\log c \cdot \frac{1000}{M_0} = {}^{10}\log f + \frac{E_0}{0{,}1183} - {}^{10}\log\frac{1000}{M_0} = {}^{10}\log f + \text{const.} \qquad (34)$$

berechnet; denn nach (27a) wird für kleine Konzentrationen $1000\,c/M_0$ mit γ nahe identisch. Zur Berechnung von c wurden die von Baxter und Wallace[2]) gemessenen Dichten von $NaCl$ Lösungen benutzt (interpoliert). So ergaben sich die in der Tabelle I eingetragenen Werte.

In der vorstehenden Fig. 1 sind die für $^{10}\log f + \text{const}$ berechneten Werte in Abhängigkeit von $\sqrt{2\gamma}$ aufgetragen; und zwar wurde $\sqrt{2\gamma}$ als Variable gewählt, weil nach der Theorie in der Grenze für verschwindende Konzentrationen $^{10}\log f$ dieser Größe proportional werden soll. (Der erste Meßpunkt ist, wie die Autoren selbst angeben, mit einer Unsicherheit behaftet und deshalb in eckige Klammern gesetzt).

Man sieht, wie $^{10}\log f + \text{const}$ mit wachsender Konzentration erst abnimmt, dann durch ein Minimum geht und wieder anwächst, und zwar schließlich den Wert, welchen es für $\gamma = 0$ besitzt (den man nur durch Extrapolation finden kann), zweifellos überschreitet. Da $^{10}\log f$ für $\gamma = 0$ gleich 0 ist, so heißt das, der Aktivitätskoeffizient wächst schließlich über 1.

Für die Abnahme der Aktivitätskoeffizienten bei kleineren Konzentrationen lieferte die Theorie in ihrer bisherigen Ausführung eine Erklärung, indem sie die elektrischen (Coulombschen) Kräfte in Rechnung setzte, welche bedingen, daß im zeitlichen Mittel in der Nähe eines positiven Ions mehr negative als positive Ionen vorhanden sind und umgekehrt. So ist jedes Ion von einer mittleren Ladungsverteilung ent-

1) In unserer Bezeichnungsweise ist $E > 0$, wenn die linke Elektrode positiv gegen die rechte ist; wir müssen deshalb E das umgekehrte Vorzeichen geben, wie das bei Allmand und Polack geschehen ist.

2) G. P. Baxter und C. C. Wallace, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 70. 1916.

gegengesetzten Vorzeichens wie das Ion selber umgeben, deren räumliche Abnahme von dem Ion weg durch eine charakteristische Länge $1/\varkappa_0$[1]) gemessen wird, die abhängt von den Volumkonzentrationen und den Ladungen der in der Lösung vorhandenene Ionen, die außerdem die D.K. D_0 des Lösungsmittels enthält als Maß für die im Lösungsmittel auftretende Verminderung der zwischen den Ionen wirkenden Coulombschen Kräfte; und die schließlich abhängig ist von der absoluten Temperatur, da die mittlere Ladungsverteilung um ein Ion bestimmt wird durch das Wechselspiel zwischen elektrischen Kräften und Temperaturbewegung. Für die reziproke charakteristische Länge $\varkappa_0$ ergab sich im Falle eines einwertigen Elektrolyten:

$$\varkappa_0 = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 kT}}\sqrt{2n}, \qquad (35)$$

wenn n-Ionen jeder Sorte im cm³ der Lösung vorhanden sind. Unter Einführung der Konzentration γ in Mol pro Liter wird dies gemäß

$$\gamma = \frac{1000\,n}{\mathsf{N}}$$

($\mathsf{N} = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ Loschmidtsche Zahl):

$$\varkappa_0 = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 kT}\frac{\mathsf{N}}{1000}}\sqrt{2\gamma} \qquad (35a)$$

Setzt man die Zahlenwerte[2]) für ε, N, k ein, so wird zahlenmäßig für 25° C, wenn man noch den nach der Drudeschen Interpolationsformel für diese Temperatur berechneten Wert $D_0 = 78{,}77$ einsetzt:

$$\varkappa_0 = 0{,}232 \cdot 10^8\sqrt{2\gamma}. \qquad (35b)$$

Unter der Voraussetzung, daß die charakteristische Länge $1/\varkappa_0$ groß gegenüber den Dimensionen der Ionen ist — und diese Voraussetzung trifft um so besser zu, je kleiner die Konzentration ist, da $1/\varkappa_0$ proportional mit $1/\sqrt{2\gamma}$ geht —, ergab sich für den Aktivitätkoeffizienten eines einwertigen Ions:

$$\left.\begin{aligned}\log f_i &= -\frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT}\varkappa_0 \\ &= -\frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 kT}\frac{\mathsf{N}}{1000}}\sqrt{2\gamma}.\end{aligned}\right| \qquad (36)$$

1) Wir bezeichnen diese Größe mit $1/\varkappa_0$, nicht wie bisher mit $1/\varkappa$ wegen der späteren Entwicklungen; ebenso werden wir die D.K. des Lösungsmittels mit D_0, nicht wie bisher mit D bezeichnen.

2) In den beiden ersten Arbeiten (I und II) wurde versehentlich statt des heute als gültig angenommenen Wertes $\varepsilon = 1{,}371 \cdot 10^{-16}$ der veraltete Wert $1{,}346 \cdot 10^{-16}$ erg eingesetzt. Der dadurch bedingte Fehler ist nur geringfügig.

Setzt man wieder Zahlenwerte ein, so wird für 25° C:

$$\log f_i = -0{,}816\sqrt{2\gamma}, \qquad (36a)$$

oder unter Einführung Briggscher Logarithmen:

$$^{10}\log f_i = -0{,}354\sqrt{2\gamma}. \qquad (36b)$$

Dieses „Grenzgesetz" für den Aktivitätskoeffizienten, in dem individuelle Eigenschaften des Ions außer seiner Ladung keine Rolle spielen, gilt jedoch seiner Ableitung gemäß nur in dem Konzentrationsgebiet genügend genau, in welchem $1/\varkappa_0$ groß genug gegenüber den Ionenabmessungen ist. Da aber z. B. bei einem einwertigen Elektrolyten $1/\varkappa_0$ schon bei einer Konzentration von 1 Mol pro Liter molekulare Dimensionen erreicht, so werden sich schon bei recht kleinen Konzentrationen Abweichungen von diesem Grenzgesetz zeigen müssen.

Der Einfluß der endlichen Ionengröße konnte in der Theorie dadurch berücksichtigt werden, daß man Abstände einführte, bis auf welche sich die Ionen in der Lösung einander nähern können. Nimmt man der Einfachheit halber zunächst an, diese Abstände seien für beide in der Lösung vorhandenen Ionen einander gleich, und nennt sie a, wobei also a für den „Ionendurchmesser" steht, so ergab sich:

$$\log f_i = -\frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT}\frac{\varkappa_0}{1+\varkappa_0 a}, \qquad (37)$$

oder unter Einsetzung der Zahlenwerte und Benutzung Briggscher Logarithmen bei 25° C:

$$^{10}\log f_i = -0{,}354\sqrt{2\gamma}\,\frac{1}{1 + a \cdot 0{,}232 \cdot 10^8\sqrt{2\gamma}} \qquad (37a)$$

Dieser Ausdruck ist dann zugleich der Ausdruck für $^{10}\log f$, da infolge der Annahme gleicher Ionengrößen $^{10}\log f_i$ keine Größe enthält, welche für das einzelne Ion charakteristisch ist. Es wurde in der ersten Arbeit (I) an Messungen über Gefrierpunktserniedrigungen und später bei der Diskussion des Materials über Löslichkeitsbeeinflussung (IV) gezeigt, daß diese Einführung der Ionendurchmesser geeignet ist, die Abweichungen vom Grenzgesetz für nicht zu hohe Konzentrationeu (bis etwa einige Zehntel Mol im Liter) quantitativ recht befriedigend darzustellen[1]); jedoch wurde dort auch bereits bemerkt, daß für höhere Konzentrationen sich andere Einflüsse geltend machen, welche durch Berücksichtigung der endlichen Ionengröße nicht gefaßt werden. Dasselbe kommt hier beim Aktivitätskoeffizienten der Ionen zum Ausdruck. Vergleicht man den Verlauf von $^{10}\log f + \text{const}$,

1) Vgl. die Anmerkung 2) auf S. 94.

wie er sich aus den Messungen ergibt, mit dem durch die Formel (37a) dargestellten, so bemerkt man, daß zwar auch der Ausdruck (37a) für $^{10}\log f$ ein Minimum besitzt, doch ist dieses viel flacher als es den gemessenen Werten entspricht und liegt für Werte von a, welche dem Verhalten bei kleineren Konzentrationen angepaßt sind, bei viel höheren Werten von γ als es das Experiment ergibt. Vor allem aber ist es im Gegensatz zum Ergebnis des Experiments nach (37a) nicht möglich, daß $^{10}\log f > 0$, d. h. $f > 1$ wird. Um dies Verhalten zu verdeutlichen, ist in der Figur 1 gestrichelt diejenige Kurve für $^{10}\log f + \text{const}$ eingetragen, welche sich nach (37a) bei einem Durchmesser $a = 2{,}35 \cdot 10^{-8}$ cm ergibt. Der Wert der Konstanten wurde durch Extrapolation zu — 17,900 bestimmt auf Grund der späteren Berechnung, welche für $^{10}\log f$ eine Formel liefert, die über den ganzen gemessenen Konzentrationsbereich den Verlauf recht gut darstellt; diese Formel enthält außer a noch eine weitere Konstante; der angegebene Wert von a wurde deshalb gewählt, weil mit seiner Hilfe in der erweiterten Formel für $^{10}\log f$ die Messungen am besten dargestellt werden. Eine andere Wahl des Wertes von a würde an dem charakteristischen Bild nichts ändern. Man sieht aus der Figur, daß mit abnehmender Konzentration die Neigung der gemessenen Kurve in der Tat sich der nach dem Grenzgesetz geforderten, welche als gestrichelte Gerade eingezeichnet ist, nähert, und daß für kleinere Konzentrationen die Abweichungen von dieser Geraden noch gut durch die gestrichelte (37a) entsprechende Kurve dargestellt werden; daß aber für höhere Konzentrationen das oben charakterisierte Verhalten sehr ausgesprochen ist. [Das Minimum der Kurve nach (37a) liegt hier außerhalb des dargestellten Konzentrationsbereiches.]

Dieses hier am Beispiel des *NaCl* dargestellte Anwachsen für $^{10}\log f$ bei höheren Konzentrationen ist nun bei den verschiedenen Salzen verschieden stark; betrachtet man z. B. die Reihe: Salzsäure, Alkalichloride, so bekommt man die Reihenfolge

$$CsCl,\ KCl,\ NaCl,\ LiCl,\ HCl,$$

in welcher das Anwachsen immer ausgesprochener wird[1]). Im Sinne der bisherigen Deutung sieht man das als eine Folge einer in dieser Reihe wachsenden „Hydratation" der Kationen an. Im nächsten Paragraph sollen nun zunächst mehr qualitativ die Überlegungen behandelt werden, nach denen diese „Hydratation" verstanden werden kann nicht auf Grund chemischer Bindung zwischen Ionen- und Wassermolekülen, sondern unter Berücksichtigung der elektrischen Kräfte zwischen den Ionen und dem Wasser, bzw. zwischen den Ionen im Wasser untereinander.

1) Für *CsCl* liegen unseres Wissens keine Potentialmessungen vor; indessen kann man diese Reihenfolge auch aus Gefrierpunktsmessungen entnehmen.

§ 5. Allgemeine Überlegungen über eine Deutung des Verhaltens konzentrierterer Lösungen auf elektrischer Grundlage.

In den bisherigen Überlegungen der Theorie wurden die Ionen als starre elektrisch geladene Gebilde (Kugeln) angesehen, welche aufeinander nach dem Coulombschen Gesetz elektrische Kräfte ausüben, und der Einfluß des Lösungsmittels lediglich durch eine seiner Dielektrizitätskonstante entsprechende Verminderung dieser Kräfte in Rechnung gestellt. Nun ist es einerseits klar, daß so komplizierte Gebilde, wie es nach unsern heutigen Vorstellungen die Ionen sind, nicht allein durch ihre Ladung und Größe charakterisiert werden können, sondern daß auch ihr spezieller Bau für die zwischen ihnen wirkenden Kräfte von Belang sein muß. Andrerseits zeigt zwar der Erfolg, daß der Einfluß des Lösungsmittels für kleinere Konzentrationen ausreichend durch seine D.K. gefaßt werden kann, für höhere Konzentrationen muß man jedoch erwarten, daß sich die Änderung bemerkbar machen wird, welche das Lösungsmittel durch die Anwesenheit der Ionen in dielektrischer Hinsicht erfährt. Es muß sich also darum handeln, zu versuchen, diese Einflüsse in solcher Weise zu fassen, daß sie rechnerischer Behandlung zugänglich werden.

Ein Ion ist kein starres Gebilde; die Bahnen, welche die Elektronen in dem Ion beschreiben, werden vielmehr unter dem Einfluß äußerer elektrischer Kräfte Deformationen erfahren, das Ion wird im elektrischen Felde „polarisiert" werden. Dieses bedingt, daß bei der Annäherung zweier Ionen aneinander zu den rein Coulombschen Kräften, welche den Ladungen der Ionen entsprechen, Zusatzkräfte auftreten, die, wenn die Ionen sich im Vakuum befänden, stets anziehend wirken würden. In einem Medium aber, das stärker polarisierbar als die Ionen ist, müssen, wie man leicht einsieht, diese Zusatzkräfte stets abstoßende sein. Es mag dies durch die folgende Überlegung qualitativ verständlich gemacht werden.

Bekanntlich werden in Luft befindliche, ungeladene Körper von einem elektrisch geladenen Körper stets angezogen, d. h. sie erfahren Kräfte, welche sie nach Stellen zu treiben suchen, an denen der Absolutwert der elektrischen Feldstärke (oder bei zeitlich veränderlichen Feldern das mittlere Quadrat der elek-

trischen Feldstärke am größten ist. Diese Anziehung kommt durch elektrische Induktion zustande. Die elektrischen Ladungen in dem Körper, welcher induziert wird, sind nicht starr mit den Punkten des Körpers verbunden, sondern erfahren unter dem Einfluß elektrischer Kräfte Verschiebungen; der Körper wird polarisiert. Diese Polarisation erfolgt stets in dem Sinne, daß eine Anziehung stattfindet. Macht man aber den Versuch mit einem dielektrischen Körper nicht in der Luft, sondern in einem Medium, dessen D.K. größer als die des Körpers ist, so stellt man eine Abstoßung fest, d. h. der Körper erfährt jetzt Kräfte, welche ihn an Stellen zu treiben suchen, wo das mittlere Quadrat der Feldstärke am kleinsten ist. Man kann das qualitativ leicht so verstehen: unter der Einwirkung des elektrischen Feldes wird sowohl das Medium, wie der Körper polarisiert. Da das Medium aber eine höhere D.K. hat, so wird es stärker polarisiert als der Körper, also ist auch die auf die Volumeneinheit des Mediums ausgeübte Anziehungskraft stärker als die entsprechende beim Körper, und der Effekt ist die Abstoßung.

Den ganz analogen Fall wird man im allgemeinen bei den Ionen zu erwarten haben; Wasser besitzt eine außerordentlich hohe D.K. Es ist sehr gut polarisierbar, und zwar vor allem deshalb, weil seine Moleküle elektrische Dipole tragen, d. h. die elektrischen Schwerpunkte von positiven und negativen Ladungen des Moleküls nicht zusammenfallen. Die Polarisation des Wassers wird daher nicht nur durch eine Deformation der Ladungsanordnung im Molekül erzeugt, sondern hauptsächlich durch eine Einstellung dieser schon ohne äußeres Feld vorhandenen Dipole in Richtung des Feldes. Die einfachen Ionen hingegen besitzen keine Dipole[1]); sie sind also nur auf Grund ihrer Deformierbarkeit und daher schwächer als das Wasser polarisierbar. Infolgedessen werden bei der Annäherung zweier Ionen im Wasser zu den Coulombschen Kräften abstoßende Kräfte hinzukommen, die ceteris paribus von der Polarisierbarkeit der Ionen abhängen werden. Wenn die Konzentration genügend groß ist, kann der Einfluß dieser Kräfte so stark werden, daß er die Wirkung der Coulombschen Kräfte überwiegt und ein Anwachsen des Aktivitätskoeffizienten über 1 bedingt. Man erkennt übrigens, daß diese Kräfte im selben Sinne wirken müssen, wie eine „Bindung" zwischen den Ionen und dem Wasser. Denn die Abstoßung der Ionen im Wasser bedeutet ja nichts anderes, als daß jedes Ion sich lieber mit Wasser als mit anderen Ionen umgibt. Diese Kräfte hängen ab von der Polarisierbarkeit der Ionen, und müssen um so mehr ins Gewicht fallen, je weniger polarisierbar die Ionen sind. Dabei kommt es aber allerdings nicht nur auf das elektrische Moment an, welches ein Ion unter der Einwirkung einer äußeren Feldstärke annimmt, sondern auch auf das Volumen, in welchem dieses Moment enthalten ist, d. h. auf die Größe des Ions, oder besser auf das Volumen des von ihm verdrängten Wassers. Da man über letzteres nichts Genaueres aussagen kann (die Polarisierbarkeit selber kann aus optischen Daten entnommen werden), so wird eine quantitative Berechnung jener Kräfte Schwierigkeiten begegnen.

Zudem ist noch ein zweiter Punkt zu berücksichtigen, welcher die Beeinflussung des Lösungsmittels durch die Anwesenheit der Ionen betrifft. Bei den bisherigen Überlegungen ist so getan worden, als ob das zwischen den Ionen vorhandene Wasser in seinen dielektrischen Eigenschaften nicht verändert würde, sondern bis in unmittelbare Nähe der Ionen lediglich durch seine D.K. charakterisiert werden könne. Bei den enormen Feldstärken jedoch, welche in unmittelbarer Nähe eines Ions herrschen müssen (in einem Medium von der D.K. 80 betrügen sie in einem Abstand von $3 \cdot 10^{-8}$ cm vom Mittelpunkt eines einwertigen Ions etwa $2 \cdot 10^{8}$ Volt/cm!), muß man annehmen, daß das Wasser „elektrische Sättigung" zeigt, d. h. die Dipole aller Wassermoleküle vollständig gerichtet sind, und die Überlagerung eines äußern (von andern Ionen herrührenden) Feldes keineswegs eine der Feldstärke proportionale Polarisation des Wassers hervorruft, welche durch die makroskopische D.K. des Wassers charakterisiert werden könnte, sondern eine viel geringere. Daß ein solcher Effekt tatsächlich erwartet werden muß, geht aus den bekannten Versuchen von Herweg[1]) hervor, bei welchen er tatsächlich eine Verringerung der D.K. feststellte, wenn das Wasser einem starken elektrischen Feld ausgesetzt war. Die exakte Berücksichtigung dieses hier besprochenen Einflusses dürfte noch schwieriger durch-

[1]) Anders kann der Fall natürlich bei zusammengesetzten Ionen liegen; diese seien hier außer Betracht gelassen.

[1]) J. Herweg, Zeitschr. f. Phys. 3, 39, 1920; J. Herweg u. W. Pötsch, ebenda, 1, 1922.
Bei der Deutung der Herwegschen Versuche ist allerdings noch zu berücksichtigen, daß neben diesem Einfluß des Sättigungseffektes auch noch die Verschiedenheit der Polarisierbarkeit des Wassermoleküls in den verschiedenen Richtungen eine Rolle spielt. (Vgl. P. Debye, „Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften" in Marx: „Handbuch der Radiologie", Bd. VI, 777 ff., 1924). Indessen dürfte qualitativ die obige Feststellung bestehen bleiben.

zuführen sein als die des oben erwähnten Effektes.

So könnte es zunächst scheinen, als ob sich einer quantitativen Behandlung der Verhältnisse unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstellten, und in der Tat dürfte eine Untersuchung, welche alle diese Dinge detailliert zu fassen sucht, zurzeit ziemlich aussichtslos erscheinen. Indessen kann man unter Verzicht auf detailliertere Vorstellungen einen Weg der Behandlung finden, bei dem beide Einflüsse zusammengefaßt werden: Nämlich sowohl der erste Effekt, die Ersetzung eines Teils des Wasservolumens durch die schwächer als das Wasser polarisierbaren Ionen, als die elektrische Sättigung in der Nähe der Ionen, werden bedingen, daß gegenüber einem äußeren Felde die makroskopische D.K. der Lösung kleiner als die des Wassers sein wird[1]). Wir wollen deshalb diese Einflüsse in einem mehr phänomenologischen Ansatz zusammenfassen, welcher lediglich zum Ausdruck bringt, daß die D.K. der Lösung mit zunehmender Elektrolytkonzentration abnimmt, und daß die Stärke dieser Abnahme für die verschiedenen Ionen individuell ist. Diese D.K. wollen wir sowohl für die Wirkung der Ionen in der Lösung aufeinander als für die Wirkung der Ionen auf das Wasser als bestimmend ansehen.

Die Herabsetzung der D.K. durch die Anwesenheit der Ionen bedingt, daß man bei genügend hohen Konzentrationen elektrische Arbeit leisten muß, um ein Ion aus einer weniger konzentrierten Lösung in eine konzentriertere zu überführen, während bei kleineren Konzentrationen wegen der gegenseitigen Kräfte zwischen den Ionen das Umgekehrte der Fall ist. Natürlich wirkt andrerseits die Verminderung der D.K. im Sinne eines zunehmenden Einflusses der Coulombschen Kräfte; indessen wird dieser Einfluß von geringerer Größe als der erstgenannte.

1) Man könnte vielleicht glauben, daß durch die Vermehrung der Anzahl Wassermoleküle pro Volumeneinheit, welche infolge der ungeheuren in der Nähe der Ionen herrschenden Drucke auftreten muß, die Polarisierbarkeit des Wassers pro Volumeneinheit in der Nähe der Ionen größer würde (Noyes äußert z. B. diese Ansicht; Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 1085, 1924). Indessen glauben wir nicht, daß dieser Einfluß jenen Sättigungseinfluß überwiegen könnte, und stützen uns dabei einmal auf Überlegungen, welche an die Bornsche Deutung der „Hydratationsenergien" anschließen (s. § 6). Ferner sprechen dafür die experimentellen Ergebnisse über die Abhängigkeit der D.K. des Wassers vom Druck, aus welchen hervorgeht, daß eine Erhöhung des Druckes keineswegs eine solche Zunahme der D.K. bedingt, wie man sie aus der Dichtezunahme erwarten sollte. W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. **52**, 593, 1894; F. Ratz, Zeitschr. f. Phys. Chem. **19**, 86, 1896; R. Ortvay, Ann. d. Phys. **36**, 1, 1911; G. Falkenberg, Ann. d. Phys. **61**, 145, 1920; F. Waibel, Ann. d. Phys. **72**, 191, 1923.

§ 6. Der Einfluß der Abnahme der Dielektrizitätskonstante mit wachsender Konzentration auf die Aktivitätskoeffizienten.

Wir legen also im folgenden die Voraussetzung zugrunde, daß die D.K. der Lösung mit wachsender Konzentration abnimmt. Diese Abnahme setzen wir als lineare Funktion der Volumenkonzentration der Ionen an. Das wird zweifellos berechtigt sein, so lange das Volumen der Ionen plus demjenigen Volumen, in welchem sich die elektrische Sättigung in der Nähe der Ionen bemerkbar macht, klein gegenüber dem Gesamtvolumen der Lösung ist. Ist also D_0 die D.K. des reinen Lösungsmittels, und sind n_i die Anzahl der Ionen der Sorten i ($i = 1 \ldots s$), dann setzen wir für die D.K. der Lösung an:

$$D = D_0 - \sum_{i=1} \alpha_i n_i, \qquad (38)$$

worin also die α_i positive Konstanten (von der Dimension eines Volumens) sind, welche für die Ionen der Sorten i charakteristisch sind. Sie werden abhängen von der Polarisierbarkeit, dem Volumen der Ionen und der Größe des die Ionen umgebenden Volumens, in welchem sich die elektrische Sättigung bemerkbar macht, und das man etwa charakterisieren könnte durch den Radius einer „Sättigungssphäre".

In diesem Paragraphen wollen wir nun noch nicht auf Grund dieses Ansatzes die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten im einzelnen ausführen, sondern zunächst nur an einem einfachen Falle die Wirkung der Abnahme der D.K. verdeutlichen. Zu diesem Zwecke nehmen wir an, wir hätten es mit einem ein-einwertigen Elektrolyten zu tun, dessen Ionen in gleichem Maße vermindernd auf die D.K. des Wassers wirken. Wir haben also:

$$n_1 = n_2 = n, \quad \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$$

und wir können dann also schreiben

$$D = D_0 - \alpha(n_1 + n_2). \qquad (39)$$

Unsere Aufgabe besteht nun in der Berechnung des thermodynamischen Potentials der realen Lösung. Dazu benutzen wir die von Debye (III) angegebene Methode. Denken wir uns von allen Ionen die Ladungen entfernt, so verschwinden damit nach unserer Auffassung alle Kräfte sowohl zwischen den Ionen und dem Lösungsmittel als zwischen den Ionen untereinander. Diese Lösung, in welcher alle Ionen frei von Ladungen sind, ist daher eine ideale Lösung. Gehen wir von dieser idealen Lösung aus und denken uns alle Ionen bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur unendlich langsam auf ihre wirklichen

Ladungen aufgeladen, dann muß nach den Grundsätzen der Thermodynamik die dabei geleistete Arbeit A gleich der bei dem Prozeß erfolgten Zunahme der freien Energie der Lösung sein, also gelten:

$$A = F - \overline{F}.$$

wo F die freie Energie der realen, und $\overline{F}$ die der idealen Lösung bedeutet. Was wir haben wollen, ist nun nicht der Unterschied der freien Energien, sondern der der thermodynamischen Potentiale Z und $\overline{Z}$ von realer und idealer Lösung, und um diesen zu bekommen, hätten wir den Prozeß isotherm und isobar zu führen. Indessen kann bei Flüssigkeiten wegen ihrer geringen Kompressibilität, wie bekannt und unschwer zu zeigen, die freie Energie mit dem thermodynamischen Potential sehr nahe identifiziert werden, wenigstens so lange es einem nicht um die Druckabhängigkeit von Gleichgewichten zu tun ist. Deshalb wollen wir auch hier so verfahren und können in diesem Sinne die bei konstantem Volumen zu leistende Ladungsarbeit A mit dem Unterschied W zwischen den thermodynamischen Potentialen von realer und idealer Lösung identifizieren und also schreiben:

$$A = W = Z - \overline{Z}. \tag{40}$$

Die Berechnung der Ladungsarbeit kann nun nach Debye in folgender Weise vorgenommen werden: Wir charakterisieren einen beliebigen Moment des Ladungsprozesses dadurch, daß die Ionen in ihm nicht ihre wirklichen Ladungen e_i besitzen, sondern nur einen Bruchteil davon, λe_i $(0 \leq \lambda \leq 1)$, und stellen den Ladungsprozeß dadurch dar, daß wir λ unendlich langsam vom Werte 0 bis zum Werte 1 wachsen lassen, laden also alle Ionen im gleichen Verhältnis auf. Ist nun $\psi_i(\lambda)$ das in dem durch λ charakterisierten Augenblick des Prozesses an der Stelle eines Ions der Sorte i herrschende mittlere elektrische Potential, dann ist die bei einer Vermehrung $de_i = e_i d\lambda$ seiner Ladung zu leistende Arbeit:

$$dw_i = \psi_i(\lambda) de_i = e_i \psi_i(\lambda) d\lambda, \tag{41}$$

und die während des ganzen Ladungsprozesses an einem Ion der Sorte i zu leistende Arbeit:

$$w_i = e_i \int_0^1 \psi_i(\lambda) d\lambda. \tag{41a}$$

Die gesamte Ladungsarbeit ergibt sich durch Summation über alle Ionen zu:

$$W = \sum_{i=1}^{i} n_i w_i \tag{42}$$

wenn N_i die Anzahlen der insgesamt in der Lösung vorhandenen Ionen der Sorten i sind.

Das an der Stelle eines Ions herrschende mittlere Potential $\psi_i(\lambda)$ kann nun als aus zwei Teilen bestehend angesehen werden, einem Anteil ψ_i', welcher von den umgebenden Ionen erzeugt wird, und einem Anteil ψ_i'', welcher von dem Ion selber herrührt. Dementsprechend kann auch die zu leistende Ladungsarbeit w_i in zwei Teile w_i' und w_i'' zerlegt werden. Der erste Anteil w_i', welcher gegen das Potential der umgebenden Ionen zu leisten ist, wurde bereits früher berechnet. Ist (im Falle ein einwertiger Elektrolyte)

$$\varkappa_0 = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 kT}} \sqrt{2n}$$

die charakteristische reziproke Länge, so ergab dieser Anteil unter der Annahme, daß $D = D_0$ konzentrationsunabhängig ist[1]) und wenn noch die Annäherungsabstände a_i beider Ionen als gleich angenommen werden, für den Aktivitätskoeffizienten den Ausdruck:

$$\log f' = -\frac{\varepsilon^2}{2 D_0 kT} \frac{\varkappa_0}{1 + \varkappa_0 a}. \tag{42a}$$

Der zweite Anteil w_i'' berechnet sich nun in folgender Weise. Sieht man das Ion als Kugel vom Radius b_i und der Ladung e_i an, dann ist das in einem durch λ charakterisierten Moment des Ladungsprozesses von ihm selbst erzeugte Potential

$$\psi_i''(\lambda) = \frac{e_i \lambda}{D b_i}$$

und die diesem entsprechende Ladungsarbeit:

$$w_i'' = e_i \int_0^1 \psi_i''(\lambda) d\lambda = \frac{e_i^2}{2 D b_i}.$$

Nehmen wir wieder der Einfachheit halber die Radien b_i für beide Ionen als gleich an, so wird für unsern ein-einwertigen Elektrolyten, da $e_1^2 = e_2^2 = \varepsilon^2$:

$$w_1'' = w_2'' = w'' = \frac{\varepsilon^2}{2 D b}.$$

Setzt man hierin (39) ein, und entwickelt nach der relativen Änderung

$$\frac{D_0 - D}{D_0} = \frac{\alpha}{D_0}(n_1 + n_2)$$

der D.K., so wird dies:

$$w'' = \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 b} + \frac{\varepsilon^2}{2 D_0 b} \frac{\alpha}{D_0}(n_1 + n_2).$$

Der erste Anteil ist konzentrationsunabhängig und kann deshalb im thermodynamischen Potential in das betreffende ζ einbezogen werden.

1) Bei einer genaueren Rechnung muß natürlich auch hier die Änderung der D.K. mit der Konzentration berücksichtigt werden. Das wird im folgenden Paragraphen geschehen.

Er liefert somit keinen Beitrag zum Aktivitätskoeffizienten; es entspricht dies dem Umstand, daß

$$\frac{\varepsilon^2}{2D_0 b}$$

die Ladungsarbeit in der unendlich verdünnten Lösung darstellt und also den Kräften zwischen Ion und reinem Lösungsmittel entspricht. Für den Aktivitätskoeffizienten ist mithin nur der zweite Anteil von $\bar{w}''$ maßgebend, den wir $\bar{\bar{w}}''$ nennen wollen:

$$\bar{\bar{w}}'' = \frac{\varepsilon^2}{2D_0 b}\frac{\alpha}{D_0}(n_1 + n_2).$$

Der für die Aktivitätskoeffizienten maßgebende Beitrag $\bar{W}''$ zum thermodynamischen Potential, welcher von der Ladungsarbeit der Ionen gegen ihr eigenes Potential herrührt, wird also, da $N_1 = N_2 = N$ Ionen jeder Sorte in der Lösung vorhanden sind:

$$\bar{W}'' = \bar{w}''(N_1 + N_2) = \frac{\varepsilon^2}{2D_0 b}\frac{\alpha}{D_0}\frac{(N_1 + N_2)^2}{V},$$

denn es ist $n = N/V$. Nach (16) berechnet sich hieraus der von $\bar{W}''$ herrührende Betrag $\log f''$ zu $\log f$ zu:

$$\log f'' = \frac{1}{kT}\frac{\partial \bar{W}''}{\partial N_1} = \frac{1}{kT}\frac{d\bar{W}''}{dN_1} =$$

$$= \frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT}\frac{1}{b}\left[\frac{4\alpha}{D_0}n - \frac{4\alpha}{D_0}n^2\frac{dV}{dN_1}\right].$$

Das zweite Glied in der eckigen Klammer ist klein gegen das erste, kann also näherungsweise gestrichen werden, so daß wird:

$$\log f'' = \frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT}\frac{1}{b}\frac{4\alpha}{D_0}n. \qquad (42\,b)$$

Die Abnahme der D.K. mit der Konzentration liefert also in der Tat ein positives Glied für den log des Aktivitätskoeffizienten, da α positiv ist. Und zwar erfolgt das Anwachsen dieses Gliedes in erster Näherung proportional der Konzentration, während der erste, früher berechnete negative Anteil nach (42a) im wesentlichen proportional der Wurzel aus der Konzentration wächst, da $\varkappa_0$ dieser Größe proportional ist. Es wird sich also der zweite Anteil erst bei höheren Konzentrationen bestimmend bemerkbar machen, und darauf beruht die Zulässigkeit, ihn bei kleinen Konzentrationen zu vernachlässigen; mit wachsender Konzentration wird jedoch sein Einfluß immer mehr zunehmen. Das Anwachsen des zweiten Anteils $\log f''$ ist einmal um so größer, je stärker die Ionen die D.K. herabsetzen (gemessen durch α) und weiter um so kleiner, je größer der „Radius" b der Ionen ist.

Man kann die Bedeutung der Vorzeichen der beiden Anteile von $\log f$ anschaulich so fassen: Einmal gewinnt man bei der Überführung eines Ions aus einer verdünnteren in eine konzentriertere Lösung elektrische Arbeit durch das Potential der umgebenden Ionen; dem entspricht das negative Zeichen von $\log f'$. Andererseits muß man bei der Überführung des Ions elektrische Arbeit leisten gegen das vom Ion selbst erzeugte Potential, da die konzentriertere Lösung eine niedrigere D.K. besitzt und durch die Überführung des Ions die D.K. weiter vermindert wird[1]); dem entspricht das positive Zeichen von $\log f''$.

Es wäre nun das Gegebene in den Ausdruck (42b) den Wert für α einzusetzen, welcher direkt aus Messungen der D.K. der Lösung abgeleitet ist, und die so erhaltene Größenordnung des Koeffizienten in $\log f''$ mit dem wirklichen Verlauf des Aktivitätskoeffizienten zu vergleichen. Leider liegen aber keine verwendbaren Messungen über die D.K. wässeriger Lösungen starker Elektrolyte vor (s. § 10). Deshalb können wir vorläufig nur so verfahren, daß wir unter der Annahme, das Anwachsen des Aktivitätskoeffizienten bei höheren Konzentrationen sei ganz auf Rechnung der Erniedrigung der D.K. zu setzen, rückwärts aus diesem Anwachsen auf die Erniedrigung der D.K. schließen und versuchen Überlegungen anzustellen, welche es gestatten, wenigstens die Größenordnung der Erniedrigung auf anderem Wege abzuschätzen. Wir verschieben diese Überlegungen auf später (§ 10), wenn wir die genauere Berechnung der Aktivitätskoeffizienten durchgeführt, und aus ihrem Konzentrationsverlauf auf die Erniedrigung der D.K. geschlossen haben. Hier mag nur bemerkt werden, daß man z. B. für $NaCl$, um den beobachteten Verlauf von $\log f$ darzustellen, eine Abnahme der D.K. annehmen muß, welche bei einer Konzentration von 1 Mol pro Liter etwa 9 beträgt, und daß diese Erniedrigung der Größenordnung nach dem entspricht, was wir auf Grund anderer Überlegungen abschätzen können.

Ehe wir die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten genauer und für eine Elektrolytlösung beliebiger Zusammensetzung durchführen, wollen wir noch einige Bemerkun-

1) Statt das in dieser Weise energetisch auszudrücken, kann man die Verhältnisse auch so betrachten, daß man sagt, zwischen den Ionen, welche die Erniedrigung der D.K. bedingen, bestehen infolge ihrer gegenüber dem Wasser geringeren Polarisierbarkeit abstoßende Kräfte. Die hier gewählte Behandlungsweise ist natürlich mehr summarisch und berücksichtigt z. B. nicht den Einfluß, welchen die abstoßenden Kräfte auf die Ladungsverteilung um ein Ion haben. Indessen ist dieser letztere Einfluß klein von höherer Ordnung.

gen machen über die Berechtigung, die Ladungsarbeit auf Grund des Bildes, wonach ein Ion als eine mit der Ladung e_i geladene Kugel vom Radius b_i angesehen wird, zu berechnen. Bekanntlich konnte Fajans[1]) aus den Lösungswärmen und den nach der Bornschen Gittertheorie berechneten Energien von Salzen die „Hydratationsenergien" der Ionen berechnen, d. h. die Arbeiten, welche man gewinnt, wenn man ein Ion aus dem Vakuum ins Wasser bringt. Born[2]) zeigte, daß man unter Zugrundelegung des obigen Bildes aus diesen Hydratationsenergien Radien der Ionen berechnet, welche die richtige Größenordnung haben. Dabei fiel allerdings auf, daß sich Werte für die Radien ergaben, welche größer sind als man nach den Vorstellungen über die Ausdehnung der Elektronenbahnen erwarten würde; ja daß sogar die so berechneten Ionendurchmesser größer ausfallen, als es die Ionenabstände im Kristallgitter sind. Dies kann einmal seinen Grund darin haben, daß man für die Berechnung der Energie des Ions nicht seinen wirklichen Radius (d. h. den Radius, welcher der Ausdehnung der Elektronenbahnen entspricht) einsetzen darf, sondern berücksichtigen muß, daß die Energie des Ions in dem umgebenden Medium steckt. Da dieses aber aus Wassermolekülen besteht, und die in den Wassermolekülen befindlichen Dipole, welche für diese Energie maßgebend sind, sich nur bis auf einen gewissen Abstand (welcher etwa dem Radius des Wassermoleküls entspricht) der Oberfläche des Ions nähern können, so wird man bei der kontinuumsmäßigen Berechnung der Energie für den Ionenradius einen Wert einsetzen müssen, welcher gleich ist dem Ionenradius plus einem Abstand, welcher etwa dem des Radius des Wassermoleküls entspricht (Born[3]). Außerdem aber wird die elektrische Sättigung des Wassers in der Nähe des Ions ebenfalls bedingen, daß man bei der Überführung des Ions aus dem Vakuum in das Wasser weniger Energie gewinnt, als es der Fall sein würde, wenn das Wasser bis in die unmittelbare Nähe des Ions durch seine D. K. charakterisiert werden könnte. Rechnet man also wie Born es tut bis in die unmittelbare Nähe des Ions mit der gewöhnlichen D. K., so wird man auch aus diesem Grunde aus der Hydratationsenergie einen zu großen Wert für den Ionenradius erhalten[4]). Da jedoch alle diese Überlegungen mehr qualitativer Natur sind, und eine quantitative Erfassung der erwähnten Umstände zur Zeit nicht gut möglich erscheint, bleiben wir bei der Bornschen Berechnungsweise stehen. Es ist klar, daß dann der Radius b_i die erwähnten Einflüsse mitmißt. Zudem kommt es für uns nicht auf den Absolutwert der Hydratationsenergie an, sondern nur auf seine Konzentrationsabhängigkeit. Wir wollen im folgenden sogar noch einen Schritt weiter gehen in der Vereinfachung des Bildes und annehmen, daß für ein Ion der für die Hydratationsenergie maßgebende Radius b_i mit dem Abstande a_i identifiziert werden könne, welcher den mittleren Annäherungsabstand mißt, bis auf den sich die übrigen in der Lösung vorhandenen Ionen dem Ion der Sorte i nähern können. Wir setzen also:

$$b_i = a_i.$$

Dadurch verringern wir die Zahl der zur Verfügung stehenden, eigentlich in der Natur der Sache liegenden Konstanten, indem dann jedes Ion nur durch zwei Konstanten charakterisiert ist, nämlich durch diese Größe a_i und die Größe α_i, welche die Herabsetzung der D. K. durch die Ionen der Sorte i mißt. Wir tun das deshalb, weil es uns nicht angezeigt scheint, jetzt schon durch Einführung zahlreicher Konstanten, deren Bedeutungen doch nur mehr summarische sind, die Theorie zu komplizieren.

§ 7. Die allgemeine Berechnung der Aktivitätskoeffizienten eines beliebigen Gemisches vollständig dissoziierter Elektrolyte.

Es sei vorgelegt eine Lösung vollständiger dissoziierter Elektrolyte vom Volumen V, die insgesamt N_0 Moleküle des Lösungsmittels und N_i Ionen der Sorten $i = 1 \ldots s$ mit den Wertigkeiten $z_1 \ldots z_s$, also im cm³ $n_i = N_i V$ Ionen der Sorten $1 \ldots s$ enthält. Wir nehmen an, jedes Ion könne als eine elektrisch geladene Kugel mit der Ladung εz_i und dem Radius a_i aufgefaßt werden, wobei dieser Radius zugleich den Abstand darstellen soll, bis auf den sich im Mittel die Mittelpunkte der übrigen Ionen dem Ion der Sorte i nähern können.

1) K. Fajans, Verhdl. der D. Phys. Ges. **21**, 549, 709. 1919; Naturwissenschaften 1921, 732.
2) M. Born, Zeitschr. f. Phys. **1**, 45, 1920.
3) M. Born, Zeitschr. f. Phys. **1**, 246, 1921.
4) Umgekehrt scheint uns die Tatsache, daß man bei der Bornschen Berechnungsweise so große Werte für die Radien erhält, dafür zu sprechen, daß diese Sättigung sich bemerkbar macht, d. h. daß in der Nähe des Ions das Wasser schwächer polarisierbar ist als es seiner D. K. entspricht. Wir haben gelegentlich auch versucht den Einfluß dieser Sättigung auf die Hydratationsenergie zu berechnen und kamen dabei zu kleineren Durchmessern, welche ungefähr mit den Gitterabständen der Ionen im Kristall übereinstimmen. Immerhin ist der Wert dieser Berechnung ziemlich unsicher; festzustehen scheint nur, daß die Polarisierbarkeit des Wassers in der Nähe der Ionen tatsächlich herabgesetzt ist. (Vgl. die Anmerkung 1 auf Seite 106.)

Für das Volumen der Lösung legen wir den linearen Ansatz

$$V = N_0 v_0 + \sum_{i=1}^{s} N_i v_i \qquad (43)$$

zugrunde, wobei v_0, v_i das Volumen eines Wassermoleküls, bzw. die Volumina je eines Ions der Sorte i in der Lösung darstellen. Der lineare Ansatz bedeutet physikalisch, daß bei einer Verdünnung der Lösung keine Volumänderung stattfindet. Dieses ist zwar nicht exakt der Fall, doch wollen wir im folgenden darauf keine Rücksicht nehmen, indem wir der Meinung sind, daß die hierdurch bedingten Abweichungen vom Verhalten idealer Lösungen klein gegenüber den von den elektrischen Kräften herrührenden Abweichungen sind.

Ferner machen wir für die D.K. D der Lösung den linearen Ansatz:

$$D = D_0 - \sum_{i=1}^{s} a_i n_i; \qquad (44)$$

später werden wir dann die Konzentrationen γ_i im Mol pro Liter einführen gemäß

$$\gamma_i = \frac{n_i}{N} \cdot 1000, \qquad (45)$$

und dementsprechend ansetzen

$$D = D_0 - \sum_{i=1}^{s} \delta_i \gamma_i \qquad (46)$$

mit

$$\delta_i = \frac{a_i}{1000} N. \qquad (47)$$

Auf Grund dieser Ansätze soll nach der im vorigen Paragraphen skizzierten Methode der Zusatz

$$W = \sum_{i=1}^{s} N_i w_i \qquad (48)$$

zum thermodynamischen Potential der idealen Lösung berechnet werden. Ist $\psi_i(\lambda)$ das im einem Moment des Ladungsprozesses an der Stelle eines Ions der Sorte i herrschende mittlere elektrische Potential, dann ist nach (41a)

$$w_i = \varepsilon z_i \int_0^1 \psi_i(\lambda)\, d(\lambda). \qquad (49)$$

Ist

$$\varkappa = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}} \sqrt{\sum_{i=1}^{s} n_i z_i^2} \qquad (50)$$

die für die Elektrolytlösung charakteristische reziproke Länge, dann ist, wie bereits in (I) berechnet wurde, der von den umgebenden Ionen an der Stelle des Ions i erzeugte Beitrag ψ_i' zum mittleren Potential [(I) S. 192 Gl. 18]:

$$\psi_i' = -\frac{\varepsilon z_i}{D} \frac{\varkappa}{1 + \varkappa a_i}$$

Der vom Ion selber an der Oberfläche der Ionenkugel erzeugte Beitrag ψ_i'' zum Potential ist:

$$\psi_i'' = \frac{\varepsilon z_i}{D a_i},$$

und also das gesamte mittlere Potential an der Oberfläche des Ions:

$$\psi_i = \psi_i' + \psi_i'' = \frac{\varepsilon z_i}{D a_i} \frac{1}{1 + \varkappa a_i} \qquad (53)$$

In einem durch λ charakterisierten Augenblick des Ladungsprozesses ist die Ladung eines jeden Ions nicht εz_i, sondern nur $\lambda \varepsilon z_i$. Nach (50) ist also auch die charakteristische reziproke Länge nicht $\varkappa$, sondern nur $\lambda \varkappa$, und also wird das mittlere elektrische Potential $\psi_i(\lambda)$ in diesem Augenblick:

$$\psi_i = \frac{\varepsilon z_i}{D a_i} \frac{\lambda}{1 + \lambda \varkappa a_i}$$

Hieraus berechnet sich leicht nach (49) die Ladungsarbeit des Ions zu[1]):

$$w_i = \frac{\varepsilon z_i^2}{D a_i} \left[\frac{1}{\varkappa a_i} - \frac{1}{(\varkappa a_i)^2} \log (1 + \varkappa a_i) \right]. \qquad (54)$$

Wir setzen noch zur Abkürzung

$$x_i = \varkappa a_i, \qquad (55)$$

welche Größe also das Verhältnis des Ionenradius zur charakteristischen Länge mißt, und haben dann:

$$w_i = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D a_i} \left[\frac{1}{x_i} - \frac{1}{x_i^2} \log (1 + x_i) \right]. \qquad (56)$$

Die Aktivitätskoeffizienten sind nun nach dem durch (16) vorgeschriebenen Differenzations- und Summationsprozeß aus den w_i ableitbar.

In dem Ausdruck (56) für w_i ist sowohl D wie x_i konzentrationsabhängig. Wir entwickeln w_i zunächst nach Potenzen der relativen Änderung der D.K.; dazu führen wir einige Abkürzungen ein. Nach (44) ist:

$$D = \frac{1}{D_0} \frac{1}{1 - \sum_{i=1}^{s} \frac{a_i n_i}{D_0}}.$$

Wir setzen:

$$\beta_i = \frac{a_i}{D_0}, \qquad (57)$$

und weiter:

$$\sum_{i=1}^{s} \beta_i n_i = \beta. \qquad (57a)$$

[1]) Es ist nämlich $\int_0^1 \frac{y\,dy}{1 + Ay} = \int_0^1 \left[\frac{1}{A} - \frac{1}{A} \frac{1}{1 + Ay} \right] dy$
$= \frac{1}{A} - \frac{1}{A^2} \log (1 + Ay)$.

Dann können wir auch schreiben:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_0}\,\frac{1}{1-\beta} \tag{58}$$

Unter Benutzung der Abkürzung β wird weiter nach (50):

$$\varkappa = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 kT}}\sqrt{\sum_{i=1} n_i z_i^2}\;\frac{1}{\sqrt{1-\beta}}, \tag{59}$$

oder wenn wir setzen

$$\varkappa_0 = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 kT}}\sqrt{\sum n_i z_i^2}: \tag{60}$$

$$\varkappa = \frac{\varkappa_0}{\sqrt{1-\beta}},$$

und damit auch nach (55)

$$x_i = \frac{x_i^0}{\sqrt{1-\beta}}, \tag{60a}$$

wenn

$$x_i^0 = \varkappa_0 a_i \tag{60b}$$

gesetzt wird. Also können wir nach (56), (58) und (60a) schreiben:

$$w_i = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D_0 a_i}\left[\frac{1}{x_i^0}\,\frac{1}{\sqrt{1-\beta}} - \frac{1}{x_i^{0\,2}}\log(1+x_i)\right]. \tag{61}$$

Nun entwickeln wir, indem wir die Änderung der D.K. als klein gegenüber der D.K. D_0, d.h. β als klein gegen 1 ansehen:

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta}} = 1 + \frac{\beta}{2} + \frac{3}{8}\beta^2 + \cdots \tag{61a}$$

und

$$\log(1+x_i) = \log(1+x_i^0) + \frac{1}{1+x_i^0}(x_i - x_i^0) - \frac{1}{(1+x_i^0)^2}\,\frac{(x_i-x_i^0)^2}{2} + \cdots$$

mit

$$(x_i - x_i^0) = x_i^0\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta}} - 1\right) = x_i^0\left(\frac{\beta}{2} + \frac{3}{8}\beta^2 + \cdots\right),$$

$$(x_i - x_i^0)^2 = x_i^{0\,2}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta}} - 1\right)^2 = x_i^{0\,2}\left(\frac{\beta^2}{4} + \cdots\right)$$

oder

$$\log(1+x_i) = \log(1+x_i^0) + \frac{x_i^0}{1+x_i^0}\left(\frac{\beta}{2} + \frac{3}{8}\beta^2 + \cdots\right) - \frac{1}{2}\,\frac{x_i^{0\,2}}{(1+x_i^0)^2}\left(\frac{\beta^2}{4} + \cdots\right) + \cdots \tag{61b}$$

Dann ergibt sich aus (61) nach (61a) und (61b) leicht:

$$w_i = w_i^0 + w_i^* \tag{62}$$

mit

$$w_i^0 = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D_0 a_i}\left[\frac{1}{x_i^0} - \frac{1}{x_i^{0\,2}}\log(1+x_i^0)\right] \tag{62a}$$

und

$$w_i^* = \frac{\varepsilon z_i^2}{D_0 a_i}\left[\frac{1}{1+x_i^0}\left(\frac{\beta}{2} + \frac{3}{8}\beta^2 + \cdots\right) + \frac{1}{2}\,\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\left(\frac{\beta^2}{4} + \cdots\right) + \cdots\right]. \tag{62b}$$

Die beiden Anteile w_i^0 und w_i^* wollen wir nun zunächst getrennt behandeln. Der erste Anteil w_i^0, welcher den Ausdruck darstellt der für w_i gelten würde, wenn die D.K. konzentrationsunabhängig wäre, enthält zunächst einen konzentrationsunabhängigen Anteil, welcher die Ladungsarbeit

$$\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0 a_i}$$

des Ions in unendlich verdünnter Lösung darstellt. Man erkennt das leicht, wenn man

$$\log(1+x_i^0)$$

nach Potenzen von x_i^0 entwickelt. Dann wird nämlich:

$$w_i^0 = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D_0 a_i}\left[\frac{1}{x_i^0} - \frac{1}{x_i^{0\,2}}\left(x_i^0 - \frac{x_i^{0\,2}}{2} + \frac{x_i^{0\,3}}{3} - \cdots\right)\right]$$

oder

$$w_i^0 = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D_0 a_i}\left[\frac{1}{2} - \frac{1}{3}x_i^0 + \cdots\right].$$

Dieser konzentrationsunabhängige Anteil kann in das betreffende ζ_i einbezogen werden, indem man setzt:

$$\zeta_i' = \zeta_i + \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0 a_i}$$

und

$$w_i^0 = \bar{w}_i^0 - \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0 a_i} \tag{62c}$$

Wir dürfen dann also den Zusatz W zum thermodynamischen Potential

$$Z = N_0\zeta_0 + \sum_{i=1}^{s} N_i\zeta_i + kT\left(N_0\log c_0 + \sum_{i=1}^{s} N_i \log c_i\right)$$

der idealen Lösung auch schreiben:

$$W = W^0 + W^* \tag{63}$$

mit

$$W^0 = \sum_{i=1}^{s} N_i w_i^0 \tag{63a}$$

und

$$W^* = \sum_{i=1}^{s} N_i w_i^* \tag{63b}$$

Dabei ist dann nach (62a) und (62c):

$$w_i^0 = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D_0 a_i}\left[-\frac{1}{2} + \frac{1}{x^0} - \frac{1}{x^{0^2}}\log(1+x^0)\right].$$

Da $x_i^0 = z_0 a_i$ ist, so können wir statt dessen auch schreiben

$$w_i^0 = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D_0} z_0\left[-\frac{1}{2x^0} + \frac{1}{x^{0^2}} - \frac{1}{x^{0^3}}\log(1+x^0)\right].$$

Führen wir noch die bereits in der ersten Notiz (I) benutzte Funktion

$$\chi(x_i^0) = 3\left[\frac{1}{2x^0} - \frac{1}{x^{0^3}} + \frac{1}{x^{0^3}}\log(1+x^0)\right] \quad (64)$$

ein, welche für $x^0 \ll 1$ entwickelt gibt:

$$\chi(x_i^0) = 1 - \frac{3}{4}x^0 + \frac{3}{5}x^{0^2} - \frac{3}{6}x^{0^3} + \cdots, \quad (64a)$$

so erhalten wir für w_i^0 die endgültige Form

$$w_i^0 = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{3D_0} z_0 \chi(x_i^0). \quad (65)$$

a) Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen.

Wir wollen nun zunächst die Aktivitätskoeffizienten der Ionen und später den des Wassers berechnen. Aus den w_i ergibt sich der $\log f_i$ für die Ionen nach (16) zu:

$$\log f_i = \frac{1}{kT}\frac{\partial W}{\partial N_i} = \frac{1}{kT}\left[w_i + \sum_{j=1}^{s} N_j \frac{\partial w_j}{\partial N_i}\right]. \quad (66)$$

Wir zerlegen $\log f_i$ in zwei Anteile und schreiben:

$$\log f_i = (\log f_i)^0 + (\log f_i)^* \quad (66a)$$

mit

$$(\log f_i)^0 = \frac{1}{kT}\frac{\partial W^0}{\partial N_i} = \frac{1}{kT}\left[w_i^0 + \sum_{j=1}^{s} N_j \frac{\partial w_j^0}{\partial N_i}\right] \quad (66b)$$

und

$$(\log f_i)^* = \frac{1}{kT}\frac{\partial W^*}{\partial N_i} = \frac{1}{kT}\left[w_i^* + \sum_{j=1}^{s} N_j \frac{\partial w_j^*}{\partial N_i}\right]. \quad (66c)$$

Der erste Anteil $(\log f_i)^0$ stellt den Ausdruck dar, welcher für $\log f_i$ gelten würde, wenn die D. K. von der Konzentration unabhängig wäre, der zweite Anteil $(\log f_i)^*$ rührt von der Veränderung der D. K. her. Wir berechnen zuerst den ersten Anteil nach (66b). Zunächst ist nach (65)

$$\frac{\partial w_i^0}{\partial N_i} = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{3D_0}\left[\chi(x_i^0) + x_i^0 \frac{\partial \chi(x_i^0)}{\partial x_i^0}\right]\frac{\partial z_0}{\partial N_i};$$

weil

$$z_0 \frac{\partial x_j}{\partial N_i} = x_j^0 \frac{\partial z_0}{\partial N_i}.$$

Führen wir die ebenfalls bereits in der ersten Notiz (I) benutzte Funktion

$$\sigma(x_i^0) = \chi(x_i^0) + x_i^0 \frac{\partial \chi(x_i^0)}{\partial x_i^0}$$

$$= 3\left[\frac{1}{x^{0^2}} - \frac{1}{x^{0^2}} + \frac{1}{1+x^0} - \frac{2}{x^{0^3}}\log(1+x^0)\right] \quad (68)$$

ein, welche für $x^0 \ll 1$ entwickelt gibt:

$$\sigma(x_i^0) = 1 - \frac{3}{2}x^0 + \frac{9}{5}x^{0^2} - 2x^{0^3} + \cdots, \quad (68a)$$

so können wir auch schreiben:

$$\frac{\partial w_i^0}{\partial N_i} = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{3D_0}\sigma(x_i^0)\frac{\partial z_0}{\partial N_i}. \quad (69)$$

Nun war weiter nach (60)

$$z_0 = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 kT}}\sqrt{\sum_{i=1}^{s} n_i z_i^2}. \quad (70)$$

Hierin führen wir folgende Abkürzungen ein: Wir setzen

$$n_k z_k^2 = J_k, \quad (70')$$

$$\sum_{k=1}^{s} n_k z_k^2 = \sum_{k=1}^{s} J_k = J, \quad (71a)$$

und nennen nach einem Vorschlage von Bjerrum J_k die „ionale Konzentration der k-ten Ionensorte" und J die „totale ionale Konzentration" oder schlechthin die „ionale Konzentration der Lösung" (die hier also in Anzahlen pro cm³ gemessen werden). Dann wird

$$z_0 = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 kT}}\sqrt{J} \quad (72)$$

und

$$\frac{\partial z_0}{\partial N_i} = \frac{z_0}{2J}\frac{\partial J}{\partial N_i}. \quad (73)$$

Da nun nach (43) und (71a)

$$J = \sum_{k=1}^{s} \frac{N_k z_k^2}{N_0 v_0 + \sum_{k=1}^{s} N_k v_k}$$

ist, so wird

$$\frac{\partial J}{\partial N_i} = \frac{z_i^2}{V} - \frac{v_i}{V} J.$$

Vernachlässigen wir das zweite Glied, was bedeutet, daß wir das von den Ionen eingenommene Volumen als klein gegenüber dem der Lösung ansehen[1]), so können wir auch schreiben:

1) Dies könnte bei konzentrierteren Lösungen auf den ersten Blick etwas bedenklich erscheinen. Indessen beträgt das von den Ionen eingenommene Volumen selbst in Lösungen von der Konzentration einiger Mole im Liter, wie man aus der Dichte der Lösung berechnen kann, der Größenordnung nach etwa 10 Proz. des Gesamtvolumens, und dem entspricht der bei der Vernachlässigung gemachte Fehler. Da der Einfluß der Änderung der D. K. andererseits viel größer ist, und wir bei den Ansätzen, welche überhaupt der Rechnung zugrunde liegen, keine große Genauigkeit erwarten können, wollen wir zur Vereinfachung vorläufig dieses Glied ruhig streichen.

$$\frac{\partial J}{\partial N_i} = \frac{z_i^2}{V},$$

und demnach wird nach (73):

$$\frac{\partial \varkappa_0}{\partial N_i} = \frac{\varkappa_0}{2J}\frac{z_i^2}{V} \tag{74}$$

und nach (69):

$$\frac{\partial w_j^0}{\partial N_i} = -\frac{\varepsilon^2 z_j^2}{3D_0}\frac{\varkappa_0}{2J}\frac{z_j^2}{V}\sigma(x_j^0). \tag{75}$$

Hieraus ergibt sich schließlich nach (65), (66b) und (70):

$$(\log f_i)^0 = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2D_0 kT}\frac{\varkappa_0}{3}\left[2\chi(x_i^0) + \sum_{j=1}^{s}\frac{J_j}{J}\sigma(x_j^0)\right]. \tag{76}$$

Sind alle x_i^0 d. h. aber alle a_i einander gleich: $x_i^0 = x^0$, $a_i = a$, so wird dies, wie man auf Grund der Ausdrücke (64) und (68) für die Funktionen χ und σ leicht feststellt:

$$(\log f_i)^0 = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2D_0 kT}\frac{\varkappa_0}{1+\varkappa_0 a}, \tag{77}$$

da $x^0 = \varkappa^0 a$ ist, und das ist das bereits früher angegebene Resultat.

Es bleibt uns nun noch übrig den Anteil $(\log f_i)^*$ zu berechnen, welcher von der Veränderlichkeit der D. K. herrührt und sich nach (66c) aus (62b) berechnet.

Hiernach wird zunächst:

$$\frac{\partial w_i^*}{\partial N_i} = \frac{\varepsilon^2 z_j^2}{D_0 a_j}\left[-\frac{1}{(1+x_j^0)^2}\left(\frac{\beta}{2}+\cdots\right)+\cdots\right]\frac{\partial x_j^0}{\partial N_i} + \frac{\varepsilon^2 z_j^2}{D_0 a_j}\left[\frac{1}{1+x_j^0}\left(\frac{1}{2}+\frac{3}{4}\beta+\cdots\right) + \frac{1}{2}\frac{1}{(1+x_j^0)^2}\left(\frac{\beta}{2}+\cdots\right)+\cdots\right]\frac{\partial \beta}{\partial N_i}, \tag{78}$$

wenn wir in der Entwicklung soweit gehen, daß wir im Endresultat für $\log f_i$ alle Glieder, welche von höherer als zweiter Ordnung in den Konzentrationen sind, vernachlässigen. Nun wird nach (74) und (60b) unter der dort angegebenen Vernachlässigung:

$$\frac{\partial x_j^0}{\partial N_i} = \frac{\varkappa_0 a_j}{2J}\frac{z_i^2}{V}. \tag{79}$$

Weiter wird nach der Definition (57a) von β:

$$\frac{\partial \beta}{\partial N_i} = \frac{\beta_i}{V} - \frac{v_i \beta}{V},$$

oder unter Vernachlässigung des zweiten Gliedes, welche wieder bedeutet, daß wir das von den Ionen eingenommene Volumen als klein gegenüber dem Gesamtvolumen der Lösung ansehen:

$$\frac{\partial \beta}{\partial N_i} = \frac{\beta_i}{V}. \tag{80}$$

Setzt man (79) und (80) in (78) ein und bildet unter Benutzung des Ausdruckes (62b) für w_i^* den Ausdruck (66c), so erhält man nach Potenzen der Konzentrationen geordnet:

$$(\log f_i)^* = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2D_0 kT}\frac{1}{a_i}\frac{1}{1+x_i^0}\beta + \frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT}\beta_i \cdot \sum_{j=1}^{s}\frac{J_j}{a_j}\frac{1}{1+x_j^0} - \frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT}\frac{\varkappa_0\beta}{2}\sum_{j=1}^{s}\frac{J_j}{J}\frac{1}{(1+x_j^0)^2} + \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2D_0 kT}\beta^2\frac{1}{a_i}\left[\frac{3}{4}\frac{1}{1+x_i^0}+\frac{1}{4}\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\right] + \frac{\varepsilon^2}{D_0 kT}\beta_i\beta\sum_{j=1}^{s}\frac{J_j}{a_j}\left[\frac{3}{4}\frac{1}{1+x_j^0}+\frac{1}{4}\frac{1}{(1+x_j^0)^2}\right]+\cdots \tag{81}$$

Nun war β_i nach (57) eine Abkürzung für a_i/D_0 und β nach (57a) für $\frac{1}{D_0}\sum_{i=1}^{s} a_i n_i$. Dieses haben wir jetzt in (81) einzuführen. Wir wollen außerdem gleich alle Konzentrationen in Mol pro Liter ausdrücken. Dazu benutzen wir den Ansatz (46), in welchem die Größen δ_i angeben, um wieviel die D. K. einer Lösung, welche ein Mol der Ionensorte i im Liter enthält, durch die Anwesenheit dieser Ionensorte herabgesetzt ist. Schließlich führen wir die „ionalen Konzentrationen"

$$\Gamma_i = \gamma_i z_i^2 = \frac{1000\, n_i z_i^2}{N} = \frac{1000\, J_i}{N} \tag{82}$$

und die totale „ionale Konzentration"[1]

$$\Gamma = \sum_{i=1}^{s}\Gamma_i = \sum_{i=1}^{s}\gamma_i z_i^2 = \frac{1000\, J}{N} \tag{82a}$$

ein, jetzt gemessen in Mol pro Liter. Dann wird

$$\varkappa_0 = \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2 N}{D_0 kT}\frac{1}{1000}}\cdot\sqrt{\Gamma}, \tag{83}$$

und man erhält für den Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten nach (66a), (76) und (81):

$$\log f_i = (\log f_i)^0 + (\log f_i)^* \tag{84}$$

mit

$$(\log f_i)^0 = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2D_0 kT}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2 N}{D_0 kT}\frac{1}{1000}}\cdot\sqrt{\Gamma}\,\frac{1}{3}\left[2\chi(x_i^0) + \sum_{j=1}^{s}\frac{\Gamma_j}{\Gamma}\sigma(x_j^0)\right] \tag{84a}$$

und

[1] Diese ist also (bis auf den Unterschied von γ und γ') das Doppelte der von M. Lewis als "ionic strength" bezeichneten Größe $\sum_{i=1}^{s}\gamma_i' z_i^2$.

$$(\log f_i)^* = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0^2 kT} \frac{1}{a_i} \frac{1}{1 + x_i^0} \sum_{j=1}^{s} \delta_j \gamma_j + \frac{\varepsilon^2}{2 D_0^2 kT} \delta_i \sum_{j=1}^{s} \frac{\Gamma_j}{a_j} \frac{1}{1 + x_j^0}$$

$$- \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0^2 kT} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4\pi \varepsilon^2 \mathfrak{N}}{D_0 kT} \frac{1}{1000}} \sqrt{\Gamma} \left(\sum_{j=1}^{s} \delta_j \gamma_j \right) \sum_{j=1}^{s} \frac{\Gamma_j}{\Gamma} \frac{1}{(1 + x_j^0)^2}$$

$$+ \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0^3 kT} \frac{1}{a_i} \left(\sum_{j=1}^{s} \delta_j \gamma_j \right)^2 \left[\frac{3}{4} \frac{1}{1 + x_i^0} + \frac{1}{4} \frac{1}{(1 + x_i^0)^2} \right]$$

$$+ \frac{\varepsilon^2}{D_0^3 kT} \delta_i \left(\sum_{j=1}^{s} \delta_j \gamma_j \right) \sum_{j=1}^{s} \frac{\Gamma_j}{a_j} \left[\frac{3}{4} \frac{1}{1 + x_j^0} + \frac{1}{4} \frac{1}{(1 + x_j^0)^2} \right] + \cdots \qquad (84b)$$

Dabei war x_i^0 eine Abkürzung für $x_0 a_i$, also ist nach (83):

$$x_i^0 = a_i \sqrt{\frac{4\pi \varepsilon^2 \mathfrak{N}}{D_0 kT} \frac{1}{1000}} \sqrt{\Gamma}. \qquad (84c)$$

Setzt man die Zahlenwerte für die universellen Konstanten ein, so wird für 25° C unter Benutzung des nach Drude interpolierten Wertes $D_0 = 78{,}77$, wenn man noch mit Briggschen statt mit natürlichen Logarithmen rechnet, zahlenmäßig:

$$^{10}\log f_i = (^{10}\log f_i)^0 + (^{10}\log f_i)^* \qquad (85)$$

mit

$$(^{10}\log f_i)^0 = -z_i^2 \cdot 0{,}354 \sqrt{\Gamma} \frac{1}{3} \left[2\chi(x_i^0) + \sum_{j=1}^{s} \frac{\Gamma_j}{\Gamma} \sigma(x_j^0) \right], \qquad (85a)$$

und

$$(^{10}\log f_i)^* = 0{,}0194 \cdot 10^{-8} \left[\frac{z_i^2}{a_i} \frac{1}{1 + x_i^0} \sum_{j=1}^{s} \delta_j \gamma_j + \delta_i \sum_{j=1}^{s} \frac{\Gamma_j}{a_j} \frac{1}{1 + x_j^0} \right]$$

$$- 0{,}00225 \sqrt{\Gamma} \left(\sum_{j=1}^{s} \delta_j \gamma_j \right) \sum_{j=1}^{s} \frac{\Gamma_j}{\Gamma} \frac{1}{(1 + x_j^0)^2}$$

$$+ 0{,}000246 \cdot 10^{-8} \left[\frac{z_i^2}{a_i} \left[\frac{3}{4} \frac{1}{1 + x_i^0} + \frac{1}{4} \frac{1}{(1 + x_i^0)^2} \right] \left(\sum_{j=1}^{s} \delta_j \gamma_j \right)^2 \right.$$

$$\left. + 2 \delta_i \left(\sum_{j=1}^{s} \delta_j \gamma_j \right) \sum_{j=1}^{s} \frac{\Gamma_j}{a_j} \left[\frac{3}{4} \frac{1}{1 + x_j^0} + \frac{1}{4} \frac{1}{(1 + x_j^0)^2} \right] \right], \qquad (85b)$$

wobei

$$x_i^0 = a_i x_0 = a_i \cdot 0{,}232 \cdot 10^8 \sqrt{\Gamma}, \qquad (85c)$$

$$\Gamma_i = \gamma_i z_i^2, \qquad (85d)$$

$$\Gamma = \sum_{i=1}^{s} \Gamma_i = \sum_{i=1}^{s} \gamma_i z_i^2, \qquad (85e)$$

b) Berechnung des Aktivitätskoeffizienten des Wassers.

Wir berechnen nun noch den Aktivitätskoeffizienten des Wassers; für diesen ist nach (16):

$$\log f_0 = \frac{1}{kT} \frac{\partial W}{\partial N_0} = \frac{1}{kT} \sum_{i=1}^{s} \frac{\partial w_i}{\partial N_0}, \qquad (86)$$

da w_0 den Wert 0 hat.

Wie bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen zerlegen wir $\log f_0$ in zwei Anteile:

$$\log f_0 = (\log f_0)^0 + (\log f_0)^* \qquad (87)$$

mit

$$(\log f_0)^0 = \frac{1}{kT} \sum_{i=1}^{s} N_i \frac{\partial w_i^0}{\partial N_0} \qquad (87a)$$

und

$$(\log f_0)^* = \frac{1}{kT} \sum_{i=1}^{s} N_i \frac{\partial w_i^*}{\partial N_0}, \qquad (87b)$$

von denen der erste Anteil $(\log f_0)^0$ den Ausdruck darstellt der für $\log f_0$ gelten würde, wenn die D. K. von der Konzentration unabhängig wäre, und der zweite Anteil $(\log f_0)^*$ von der Veränderung der D. K. herrührt.

Analog (69) erhalten wir zunächst

$$\frac{\partial w_i^0}{\partial N_0} = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{3 D_0} \sigma(x_i^0) \frac{\partial x_0}{\partial N_0} \qquad (87c)$$

mit der durch (68) definierten Funktion $\sigma(x_i^0)$. Nun wird gemäß der Definition von x_0:

$$\frac{\partial x_0}{\partial N_0} = -\frac{x_0}{2} \frac{v_0}{V}. \qquad (87d)$$

Also ergibt sich nach (87c) und 87a):

$$(\log f_0)^0 = \frac{1}{6} \frac{\varepsilon^2}{D_0 kT} x_0 v_0 \sum_{i=1}^{s} J_i \sigma(x_i^0), \qquad (88)$$

denn es ist definitionsgemäß

$$J_i = \frac{N_i z_i^2}{V}.$$

Wir haben nun noch den zweiten Anteil

$\log f_0{}^*$ zu berechnen, Analog (78) wird zunächst:

$$\frac{\partial w_i^*}{\partial N_0} = \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D_0 a_i}\left[-\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\left(\frac{\beta}{2}+\cdots\right)+\cdots\right]\frac{\partial x_i^0}{\partial N_0} + \frac{\varepsilon^2 z_i^2}{D_0 a_i}\left[\frac{1}{1+x_i^0}\left(\frac{1}{2}+\frac{3}{4}\beta+\cdots\right) - \frac{1}{2}\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\left(\frac{\beta}{2}+\cdots\right)+\cdots\right]\frac{\partial \beta}{\partial N_0}$$

Dabei ist nach (87 d) und (60 b)

$$\frac{\partial x_i^0}{\partial N_0} = \frac{\varkappa^0 a_i v_0}{2 V},$$

und weiter nach (57 a)

$$\frac{\partial \beta}{\partial N_0} = -\beta\frac{v_0}{V}.$$

Also wird

$$\frac{\partial w_i^*}{\partial N_0} = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2}{D_0}\varkappa_0\beta\frac{z_i^2}{V}\frac{1}{(1+x_i^0)^2} - \frac{\varepsilon^2}{2D_0}v_0\beta\frac{z_i^2}{V}\frac{1}{a_i}\frac{1}{1+x_i^0} - \frac{\varepsilon^2}{2D_0}v_0\beta^2\frac{z_i^2}{V}\frac{1}{a_i}\left[\frac{3}{2}\frac{1}{1+x_i^0}+\frac{1}{2}\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\right]$$

Führt man wieder die ionalen Konzentrationen J_i ein, so wird nach (87 b):

$$(\log f_0)^* = \frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT}\varkappa_0 v_0\frac{\beta}{2}\sum_{i=1}^{s}\frac{J_i}{(1+x_i^0)^2} - \frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT}v_0\beta\sum_{i=1}^{s}\frac{J_i}{a_i}\frac{1}{1+x_i^0} - \frac{\varepsilon^2}{2D_0 kT}v_0\beta^2\sum_{i=1}^{s}\frac{J_i}{a_i}\left[\frac{3}{2}\frac{1}{1+x_i^0}+\frac{1}{2}\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\right].$$

Setzt man hierin für β seinen Ausdruck nach (57) und (57 a) ein, drückt weiter alle Konzentrationen nach (47), (82) und (82 a) in Mol pro Liter aus und führt statt des Molekülvolumens v_0 des Wassers dessen Molekularvolumen $\mathfrak{v}_0$ ein gemäß:

$$v_0 = \mathfrak{N}\mathfrak{v}_0, \qquad (89)$$

so wird schließlich:

$$\log f_0 = (\log f_0)^0 + (\log f_0)^* \qquad (90)$$

mit

$$(\log f_0)^0 = \frac{\mathfrak{v}_0}{1000}\frac{\varepsilon^2}{6D_0 kT}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2\mathfrak{N}}{D_0 kT}\frac{1}{1000}}\sqrt{\Gamma}\sum_{i=1}^{s}\Gamma_i\sigma(x_i^0) \qquad (90a)$$

und

$$(\log f_0)^* = \frac{\mathfrak{v}_0}{1000}\left|-\frac{\varepsilon^2}{2D_0{}^2 kT}\left(\sum_{i=1}^{s}\delta_i\gamma_i\right)\sum_{i=1}^{s}\frac{\Gamma_i}{a_i}\frac{1}{1+x_i^0}\right. + \frac{\varepsilon^2}{2D_0{}^2 kT}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2\mathfrak{N}}{D_0 kT}\frac{1}{1000}}\sqrt{\Gamma}\frac{1}{2}\left(\sum_{i=1}^{s}\delta_i\gamma_i\right)\sum_{i=1}^{s}\frac{\Gamma_i}{(1+x_i^0)^2} \qquad (90b)$$

$$\left. - \frac{\varepsilon^2}{2D_0{}^3 kT}\left(\sum_{i=1}^{s}\delta_i\gamma_i\right)^2\left(\sum_{i=1}^{s}\frac{\Gamma_i}{a_i}\left[\frac{3}{2}\frac{1}{1+x_i^0}+\frac{1}{2}\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\right]\right)\right|$$

Das Molekularvolumen $\mathfrak{v}_0$ des Wassers bei 25° C berechnet sich aus der Dichte $\varrho_0^{25°} = 0{,}997071$ zu:

$$\mathfrak{v}_0 = \frac{M_0}{\varrho_0^{25°}} = \frac{18{,}016}{0{,}997071} = 18{,}07. \qquad (91)$$

Setzt man dies und die Werte für die universellen Konstanten, sowie $D_0 = 78{,}77$ in die Ausdrücke (90a) und (90b) ein und rechnet mit Briggscheiten Logarithmen, so wird zahlenmäßig für 25° C:

$$^{10}\log f_0 = (^{10}\log f_0)^0 + (^{10}\log f_0)^* \qquad (92)$$

mit

$$(^{10}\log f_0)^0 = 0{,}002138\sqrt{\Gamma}\sum_{i=1}^{s}\Gamma_i\sigma(x_i^0) \qquad (92a)$$

und

$$(^{10}\log f_0)^* = -0{,}0003511\cdot 10^{-8}\left(\sum_{i=1}^{s}\delta_i\gamma_i\right)\sum_{i=1}^{s}\frac{\Gamma_i}{a_i}\frac{1}{1+x_i^0} + 0{,}0000407\sqrt{\Gamma}\left(\sum_{i=1}^{s}\delta_i\gamma_i\right)\sum_{i=1}^{s}\frac{\Gamma_i}{(1+x_i^0)^2} - 0{,}00000445\cdot 10^{-8}\left(\sum_{i=1}^{s}\delta_i\gamma_i\right)^2\left(\sum_{i=1}^{s}\frac{\Gamma_i}{a_i}\left[\frac{3}{2}\frac{1}{1+x_i^0}+\frac{1}{2}\frac{1}{(1+x_i^0)^2}\right]\right), \qquad (92b)$$

wobei nach (85 c)

$$x_i^0 = a_i \cdot 0{,}232 \cdot 10^8 \sqrt{\Gamma}. \qquad (92\,c)$$

Gemäß der Ableitung der $\log f_i$, $\log f_0$ als partielle Differentialquotienten des Zusatzes W zum thermodynamischen Potential der idealen Lösung ist es selbstverständlich, daß die angegebenen Ausdrücke für $\log f_i$ und $\log f_0$ die differentiellen Beziehungen erfüllen, welche, wie das zuerst Bjerrum angegeben hat, zwischen den Aktivitätskoeffizienten bestehen müssen[1]).

§ 8. Zahlenmäßige Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für ein-einwertige Elektrolyte.

a) Der Aktivitätskoeffizient des Elektrolyten.

Wir behandeln zunächst den einfachsten Fall einer reinen Lösung eines ein-einwertigen Elektrolyten. In diesem Falle ist $i = 1,2$; $z_1^2 = z_2^2 = 1$, $\Gamma_i = \gamma$, $\Gamma = 2\gamma$, wo γ die Konzentration des Elektrolyten in Mol pro Liter ist. Die den Elektrolyten charakterisierenden Konstanten sind:

$$\delta_1, \delta_2; a_1, a_2.$$

Für die D. K. gilt der Ansatz

$$D = D_0 - (\delta_1 + \delta_2)\gamma \qquad (93)$$

Wie bereits erwähnt, liegen unseres Wissens keine verwendbaren Messungen der D. K. wässeriger Lösungen vor, so daß der Wert von $(\delta_1 + \delta_2)$ unbekannt ist. Es bleibt uns daher zur Zeit nichts anderes übrig, als in folgender Weise vorzugehen: Wir sehen zu, ob es möglich ist durch passende Wahl der Konstanten die Aktivitätskoeffizienten in ihrer Konzentrationsabhängigkeit, wie sie sich aus den Messungen ergibt, mit Hilfe der theoretischen Formel darzustellen. Dazu werden wir $\log f = {}^1/_2 \log f_1 f_2$ nach der theoretischen Formel für verschiedene Werte der Konstanten berechnen und die so erhaltenen Kurven mit den aus den Experimenten gefundenen vergleichen. Dabei wollen wir die Zahl der zur Verfügung stehenden Konstanten von vornherein dadurch einschränken, daß wir annehmen, die a_i beider Ionen könnten einander gleichgesetzt werden:

$$a_1 = a_2 = a; \quad x^0{}_1 = x_2{}^0 = x^0. \qquad (93\,a)$$

Dann enthält der theoretische Ausdruck für $\log f$, wie man unschwer feststellt, die Konstanten δ_1 und δ_2 nicht einzeln, sondern nur ihren Mittelwert:

$$\delta = \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}, \qquad (94)$$

so daß wir mit der Annahme gleicher Radien die Zahl der Konstanten in dem Ausdruck für f auf 2 reduziert haben. Die Einzelaktivitätskoeffizienten f_1 und f_2 enthalten dagegen noch 3 Konstanten, nämlich δ_1, δ_2, a, und zwar δ_1 und δ_2 eben nicht in der Kombination (94)[1]. Erst wenn $\delta_1 = \delta_2$, reduziert sich auch für f_1 und f_2 die Zahl der Konstanten auf 2[2]).

Wir berechnen also zunächst nach der theoretischen Formel für verschiedene Werte von a und δ den Wert von

$${}^{10}\log f = \frac{1}{2}\,{}^{10}\log f_1 f_2.$$

Man verifiziert leicht, daß im Falle ein-einwertiger Elektrolyte sich unter der Annahme gleicher Radien aus den allgemeinen Formeln (85) bis (85 c) für ${}^{10}\log f$ ergibt:

$${}^{10}\log f = ({}^{10}\log f)^0 + ({}^{10}\log f)^* \qquad (95)$$

mit

$$({}^{10}\log f)^0 = -0{,}354 \sqrt{2\gamma}\,\frac{1}{1 + x^0} \qquad (95\,a)$$

und

$$({}^{10}\log f)^* = \frac{0{,}0194 \cdot 10^{-8}}{a}\,2\delta \cdot 2\gamma\,\frac{1}{1 + x^0} - 0{,}00225\,\delta\,(2\gamma)^{3/2}\,\frac{1}{(1 + x^0)^2} + \frac{0{,}000246 \cdot 10^{-8}}{a}\,3\delta\,(2\gamma)^2 \cdot \left[\frac{3}{4}\,\frac{1}{1 + x^0} + \frac{1}{4}\,\frac{1}{(1 + x^0)^2}\right]; \qquad (95\,b)$$

dabei ist

$$x^0 = a \cdot 0{,}232 \cdot 10^8 \sqrt{2\gamma}, \qquad (95\,c)$$

und die Zahlenkoeffizienten gelten wieder für 25° C.

Den folgenden Tabellen II und III entnimmt man die hiernach berechneten Werte von ${}^{10}\log f$ für ein Konzentrationsgebiet von $\gamma = 0$ bis $\gamma = 5$ Mol pro Liter[3]), dabei besitzen die Konstanten die Werte $a = 2 \cdot 10^{-8}$, $3 \cdot 10^{-8}$ cm., $\delta = 0, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10$. Die Tabelle II gilt für $a = 2 \cdot 10^{-8}$, die Tabelle III für $a = 3 \cdot 10^{-8}$ cm. In der ersten Spalte hinter

1) Vgl. auch (V). Zur Kontrolle der Rechnung wurden diese Beziehungen, die bis auf die von der Vernachlässigung der Ionenvolumina herrührenden Abweichungen erfüllt sind, verifiziert.

1) In § 12 werden wir kurz auf die Einzelaktivitätskoeffizienten eingehen.

2) Es wird dann natürlich $f_1 = f_2 = f$.

3) Bei höheren Konzentrationen müßte man weitere Glieder in der Entwicklung für $({}^{10}\log f)^*$ berücksichtigen; für hohe Werte von δ ist übrigens sicher der lineare Ansatz für die D. K. für so hohe Konzentrationen unzulässig; deshalb geben wir für die höchsten Werte von δ die Zahlenwerte nicht bis zu $\gamma = 5$ an.

Tabelle II.

$a = 2 \cdot 10^{-8}$ cm, $T = 298$, $D = D_0 - \bar{\delta} \cdot 2\gamma$

γ	2γ	$\sqrt{2\gamma}$	$(^{10}\log f)^0$	$(^{10}\log f)^*$					$^{10}\log f$				
			$\bar{\delta}=0$	$\bar{\delta}=2$	$\bar{\delta}=3$	$\bar{\delta}=4$	$\bar{\delta}=5$	$\bar{\delta}=6$	$\bar{\delta}=2$	$\bar{\delta}=3$	$\bar{\delta}=4$	$\bar{\delta}=5$	$\bar{\delta}=6$
0,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,1	0,2	0,447	− 0,131	+ 0,006	+ 0,009	+ 0,013	+ 0,016	+ 0,019	− 0,125	− 0,122	− 0,118	− 0,115	− 0,112
0,5	1,0	1,000	− 0,242	+ 0,023	+ 0,036	+ 0,048	+ 0,061	+ 0,075	− 0,219	− 0,206	− 0,194	− 0,181	− 0,167
1,0	2,0	1,414	− 0,302	+ 0,045	+ 0,071	+ 0,097	+ 0,125	+ 0,159	− 0,257	− 0,231	− 0,205	− 0,177	− 0,143
2,0	4,0	2,000	− 0,367	+ 0,082	+ 0,130	+ 0,186	+ 0,244	+ 0,309	− 0,285	− 0,237	− 0,181	− 0,123	− 0,058
3,0	6,0	2,449	− 0,406	+ 0,115	+ 0,190	+ 0,275	+ 0,371	+ 0,468	− 0,291	− 0,216	− 0,121	− 0,035	+ 0,062
4,0	8,0	2,828	− 0,433	+ 0,151	+ 0,251	+ 0,370	+ 0,507	+ 0,661	− 0,282	− 0,182	− 0,063	+ 0,064	+ 0,228
5,0	10,0	3,162	− 0,454	+ 0,184	+ 0,315	+ 0,470	+ 0,652	+ 0,858	− 0,270	− 0,139	+ 0,016	+ 0,168	+ 0,404

Tabelle III.

$a = 3 \cdot 10^{-8}$ cm, $T = 298$, $D = D_0 - \bar{\delta} \cdot 2\gamma$

γ	2γ	$\sqrt{2\gamma}$	$(^{10}\log f)^0$	$(^{10}\log f)^*$						
			$\bar{\delta}=0$	$\bar{\delta}=2$	$\bar{\delta}=3$	$\bar{\delta}=4$	$\bar{\delta}=5$	$\bar{\delta}=6$	$\bar{\delta}=8$	$\bar{\delta}=10$
0,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,1	0,2	0,447	− 0,120	+ 0,005	+ 0,006	+ 0,007	+ 0,009	+ 0,011	+ 0,016	+ 0,019
0,5	1,0	1,000	− 0,209	+ 0,013	+ 0,019	+ 0,027	+ 0,033	+ 0,041	+ 0,057	+ 0,073
1,0	2,0	1,414	− 0,252	+ 0,025	+ 0,037	+ 0,053	+ 0,068	+ 0,084	+ 0,109	+ 0,157
2,0	4,0	2,000	− 0,296	+ 0,042	+ 0,068	+ 0,097	+ 0,128	+ 0,162	+ 0,239	+ 0,327
3,0	6,0	2,449	− 0,321	+ 0,059	+ 0,098	+ 0,141	+ 0,190	+ 0,245	+ 0,372	+ 0,520
4,0	8,0	2,828	− 0,348	+ 0,078	+ 0,130	+ 0,192	+ 0,262	+ 0,343	—	—
5,0	10,0	3,162	− 0,349	+ 0,092	+ 0,158	+ 0,235	+ 0,326	+ 0,433	—	—

$^{10}\log f$						
$\bar{\delta}=2$	$\bar{\delta}=3$	$\bar{\delta}=4$	$\bar{\delta}=5$	$\bar{\delta}=6$	$\bar{\delta}=8$	$\bar{\delta}=10$
0	0	0	0	0	0	0
− 0,115	− 0,114	− 0,113	− 0,111	− 0,109	− 0,104	− 0,101
− 0,196	− 0,190	− 0,182	− 0,176	− 0,168	− 0,152	− 0,136
− 0,227	− 0,215	− 0,199	− 0,184	− 0,169	− 0,143	− 0,995
− 0,254	− 0,228	− 0,199	− 0,168	− 0,134	− 0,057	+ 0,031
− 0,262	− 0,225	− 0,180	− 0,131	− 0,076	+ 0,051	+ 0,199
− 0,270	− 0,218	− 0,156	− 0,086	− 0,005	—	—
− 0,257	− 0,191	− 0,114	− 0,023	+ 0,116	—	—

den Konzentrationsangaben (γ, 2γ, $\sqrt{2\gamma}$) sind jeweils die Werte von $(^{10}\log f)^0$ eingetragen; es sind dies diejenigen Werte, die sich nach der Theorie für $^{10}\log f$ ergeben würden, wenn D konzentrationsunabhängig (d. h. $\bar{\delta} = 0$) wäre. Die folgende Gruppe von 5 bzw. 7 Spalten enthält jeweils die Werte von $(^{10}\log f)^*$, d. h. den Anteil von $^{10}\log f$, welcher von der Konzentrationsabhängigkeit der D. K. herrührt für die Werte $\bar{\delta} = 2, 3, 4, 5, 6$, und in Tabelle III auch $\bar{\delta} = 8, 10$; und die letzte Gruppe von 5 bzw. 7 Spalten jeweils die Werte von $^{10}\log f$ für die verschiedenen Werte von $\bar{\delta}$.

Wir geben außerdem die Resultate in graphischer Darstellung wieder. In Fig. 2 sind als Funktion von $\sqrt{2\gamma}$ als ausgezogene Kurven die berechneten Werte für $^{10}\log f$ eingezeichnet, wie sie sich für $a = 2 \cdot 10^{-8}$ cm für die verschiedenen $\bar{\delta}$-Werte ergeben und in der Tab. II mitgeteilt sind; die gestrichelte Kurve stellt $(^{10}\log f)^0$ dar, und die eingezeichnete Gerade das universelle Grenzgesetz, dem alle Kurven mit abnehmender Konzentration zustreben (d. h. die Tangente aller Kurven im Nullpunkt). Fig. 3 zeigt dasselbe für den Wert $a = 3 \cdot 10^{-8}$ cm.

Der Anteil $(^{10}\log f)^*$ hat nun zufälligerweise eine sehr angenehme Eigenschaft. Es zeigt sich nämlich, daß er für die praktisch in Betracht kommenden Werte der Konstanten a, $\bar{\delta}$ nahe linear mit der Konzentration anwächst, obwohl er sich aus einer Summe von Gliedern zusammensetzt, die nach (95b) im wesentlichen mit den Potenzen 1, 3/2, 2 von 2γ gehen. Um dies zu verdeutlichen, bringen wir die Fig. 4 und 5, in denen $(^{10}\log f)^*$ für die verschiedenen Werte von a und $\bar{\delta}$ aufgetragen

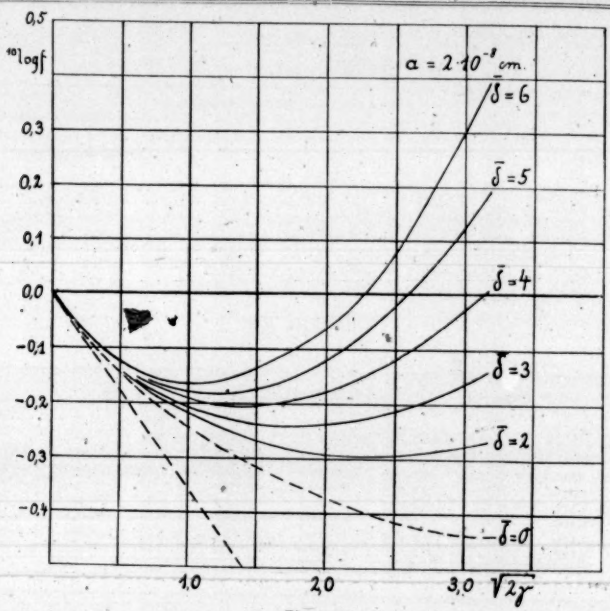

0,5
$^{10}\log f$
0,3
0,2
0,1
0,0
-0,1
-0,2
-0,3
-0,4
$a = 2 \cdot 10^{-8}$ cm
$\bar{\delta} = 6$
$\bar{\delta} = 5$
$\bar{\delta} = 4$
$\bar{\delta} = 3$
$\bar{\delta} = 2$
$\bar{\delta} = 0$
1,0
2,0
3,0
$\sqrt{2\gamma}$

Fig. 2.

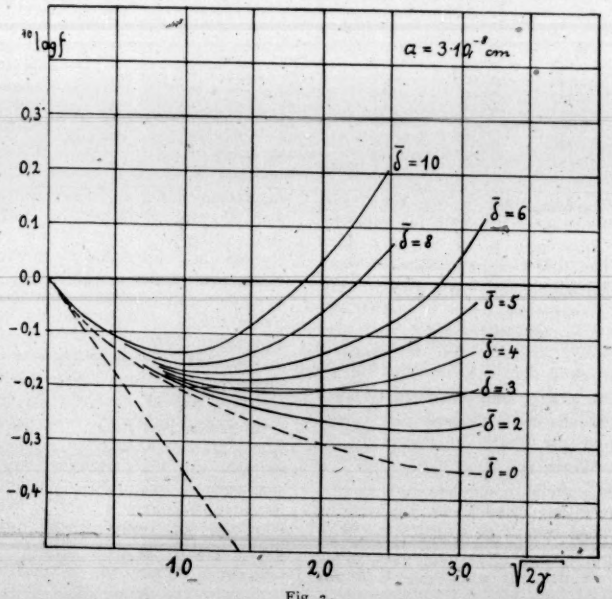

$^{10}\log f$
$a = 3 \cdot 10^{-8}$ cm
0,3
0,2
0,1
0,0
-0,1
-0,2
-0,3
-0,4
$\bar{\delta} = 10$
$\bar{\delta} = 8$
$\bar{\delta} = 6$
$\bar{\delta} = 5$
$\bar{\delta} = 4$
$\bar{\delta} = 3$
$\bar{\delta} = 2$
$\bar{\delta} = 0$
1,0
2,0
3,0
$\sqrt{2\gamma}$

Fig. 3.

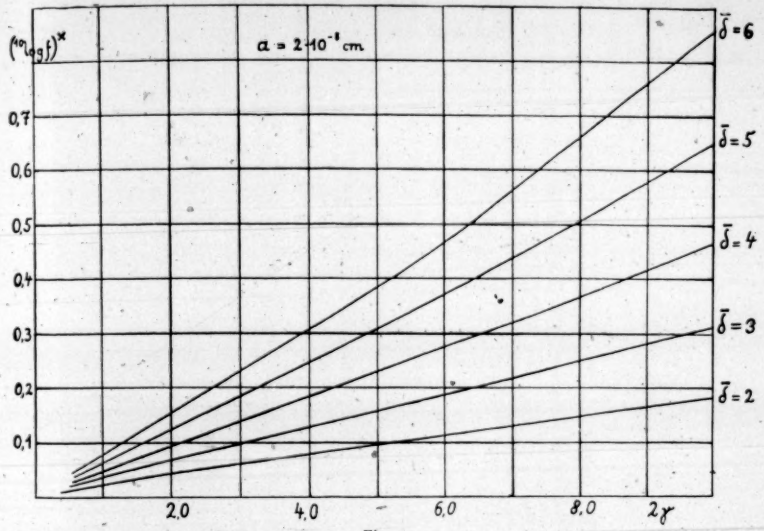


Fig. 4.

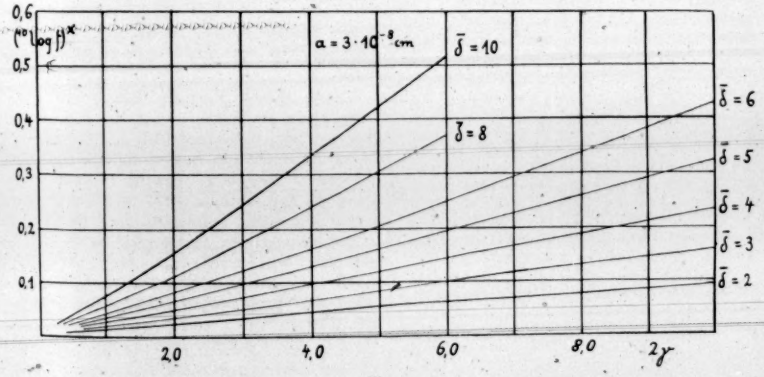


Fig. 5.

ist, und zwar als Funktion von 2γ. Schließlich ist in Fig. 6 an einem Beispiel ($a = 2 \cdot 10^{-8}$ cm, $\bar{\delta} = 5$) gezeigt, wie sich die einzelnen Glieder der Entwicklung (95 b) für $({}^{10}\log f)^*$ zu der annähernd linearen Funktion zusammensetzen. Die gestrichelten Kurven entsprechen den drei Gliedern von (95 b), wie das durch die angeschriebenen Potenzen von 2γ kenntlich gemacht ist.

Will man eine einfache, praktisch leicht verwendbare Formel für ${}^{10}\log f$ haben, so wird man also versuchen zu setzen:

$$({}^{10}\log f)^* = C \cdot 2\gamma, \tag{96}$$

wo C eine Konstante ist, und damit nach (95) bis (95 c):

$${}^{10}\log f = -\frac{0{,}354\sqrt{2\gamma}}{1 + A\sqrt{2\gamma}} + C \cdot 2\gamma; \tag{97}$$

dabei ist gesetzt:

$$A = a \cdot 0{,}232 \cdot 10^8. \tag{97a}$$

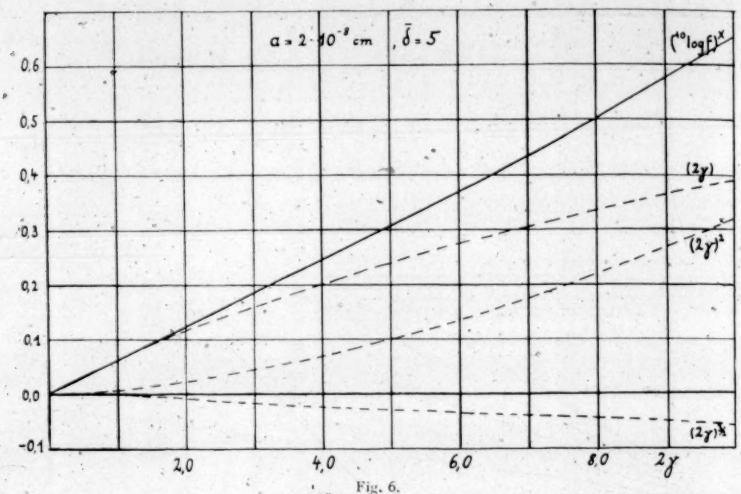


Fig. 6.

Ehe wir an Hand des experimentellen Materials zeigen, daß sich der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten ein-einwertiger Elektrolyte in der Tat durch eine Formel der Form (97) recht gut darstellen läßt, wollen wir in derselben Weise, wie dies hier für den Elektrolyten geschah, zahlenmäßig auch noch den Aktivitätskoeffizienten des Wassers in Lösungen ein-einwertiger Elektrolyte berechnen.

b). Der Aktivitätskoeffizient des Wassers.

Unter der Annahme $a_1 = a_2 = a$ wird aus der allgemeinen Formel (92) bis (92c) im Falle ein-einwertiger Elektrolyte für 25° C:

$$^{10}\log f_0 = (^{10}\log f_0)^0 + (^{10}\log f_0)^* \qquad (98)$$

mit

$$(^{10}\log f_0)^0 = 0{,}002138 (2\gamma)^3 \cdot \sigma(x_0) \qquad (98a)$$

und

$$(^{10}\log f_0)^* = -\frac{0{,}008351 \cdot 10^{-8}}{a} \bar{\delta} (2\gamma)^2 \frac{1}{1+x_0} + 0{,}0000407 \bar{\delta} (2\gamma)^3 \frac{1}{(1+x_0)^2} - \frac{0{,}00000445 \cdot 10^{-8}}{a} 2\bar{\delta}^2 (2\gamma)^3 \cdot \left[\frac{3}{4}\frac{1}{1+x_0} + \frac{1}{4}\frac{1}{(1+x_0)^2}\right]. \qquad (98b)$$

Dabei ist

$$x_0 = a \cdot 0{,}232 \cdot 10^8 \sqrt{2\gamma} \qquad (98c)$$

und

$$\sigma(x_0) = \frac{3}{x_0^3}\left[(1+x_0) - \frac{1}{1+x_0} - 2\log(1+x_0)\right] \qquad (98d)$$

Diese Funktion σ ist in der ersten Arbeit (I) zahlenmäßig berechnet und graphisch dargestellt.

Nach diesen Formeln haben wir wie bei $^{10}\log f_0$ für die Werte $a = 2 \cdot 10^{-8}, 3 \cdot 10^{-8}$ cm $\bar{\delta} = 2, 3, 4, 5, 6, (8, 10)$ $^{10}\log f_0$ berechnet. Die Werte sind in den beiden folgenden Tabellen IV und V mitgeteilt; Tabelle IV gilt für $a = 2 \cdot 10^{-8}$, Tab. V für $a = 3 \cdot 10^{-8}$ cm. $(^{10}\log f_0)^*$ geben wir nicht besonders an. Bei den Konzentrationsangaben findet man noch $(2\gamma)^{3/2}$ angegeben, weil nach (98) bis (98c) in der Grenze für kleine Konzentrationen $^{10}\log f_0$ dieser Größe proportional wird. Außerdem geben die beiden Fig. 7 und 8 eine Darstellung von $^{10}\log f_0$ als Funktion von $(2\gamma)^{3/2}$. Die gestrichelten Kurven gelten für $\bar{\delta} = 0$, d. h. wenn die D. K. konzentrationsunabhängig ist. Die eingezeichneten Geraden stellen das Grenzgesetz dar, d. h. die Tangenten aller Kurven im Nullpunkt. Ihre Neigung beträgt nach (98a): 0,002138.

Wir verzichten hier auf eine nähere Diskussion der Ergebnisse für $^{10}\log f_0$, da es nicht unsere Absicht ist in dieser Arbeit diejenigen Fragen zu behandeln, bei denen der Aktivitätskoeffizient des Wassers eine ausschlaggebende Rolle spielt. (Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckerniedrigung usw.) Nur auf das Charak-

Tabelle IV.

$a = 2 \cdot 10^{-8}$ cm, $T = 298$, $D = D_0 - \bar{\delta}\, 2\gamma$.

γ	2γ	$\sqrt{2\gamma}$	$(2\gamma)^{3/2}$	$(^{10}\log f_0)^0$ $\bar{\delta}=0$	$^{10}\log f_0$ $\bar{\delta}=2$	$\bar{\delta}=3$	$\bar{\delta}=4$	$\bar{\delta}=5$	$\bar{\delta}=6$
0,0	0,0	0,000	0	0	0	0	0	0	0
0,1	0,2	0,447	0,094	0,000143	0,000132	0,000128	0,000122	0,000116	0,000110
0,5	1,0	1,000	1,000	0,001191	0,000978	0,000863	0,000742	0,000616	0,000484
1,0	2,0	1,414	2,820	0,00278	0,00202	0,00159	0,00111	0,00060	0,00005
2,0	4,0	2,000	8 000	0,00616	0,00342	0,00167	0,00001	—0,00264	—0,00517
3,0	6,0	2,449	14,69	0,00970	0,00371	—0,00034	—0,00524	—0,01893	—0,02743
4,0	8,0	2,829	22,62	0,01302	0,00268	—0,00503	—0,01441	—0,02553	—0,03836
5,0	10,0	3,162	31,62	0,01630	0,00018	—0,01249	—0,02821	—0,04700	—0,06884

Tabelle V.

$a = 3 \cdot 10^{-8}$ cm, $T = 298$, $D = D_0 - \bar{\delta} \cdot 2\gamma$.

γ	$(2\gamma)^{3/2}$	$(^{10}\log f_0)^0$ $\bar{\delta}=0$	$^{10}\log f_0$ $\bar{\delta}=2$	$\bar{\delta}=3$	$\bar{\delta}=4$	$\bar{\delta}=5$	$\bar{\delta}=6$	$\bar{\delta}=8$	$\bar{\delta}=10$
0,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,1	0,0894	0,000126	0,000117	0,000116	0,000113	0,000109	0,000101	0,000099	0,000092
0,5	1,000	0,000941	0,000825	0,000764	0,000697	0,000626	0,000555	0,000417	0,000230
1,0	2,820	0,002095	0,00170	0,00147	0,00121	0,00095	0,00065	0,000005	—0,00072
2,0	8,000	0,00432	0,00288	0,00195	0,00101	0,00015	—0,00145	—0,00446	—0,01006
3,0	14,69	0,00657	0,00364	0,00157	—0,00089	0,00375	—0,0070	—0,01582	—0,02406
4,0	22,62	0,00873	0,00352	—0,00040	—0,00521	0,01090	—0,01748	—	—
5,0	31,62	0,01065	0,00278	—0,00345	—0,01122	0,02053	—0,03922	—	—

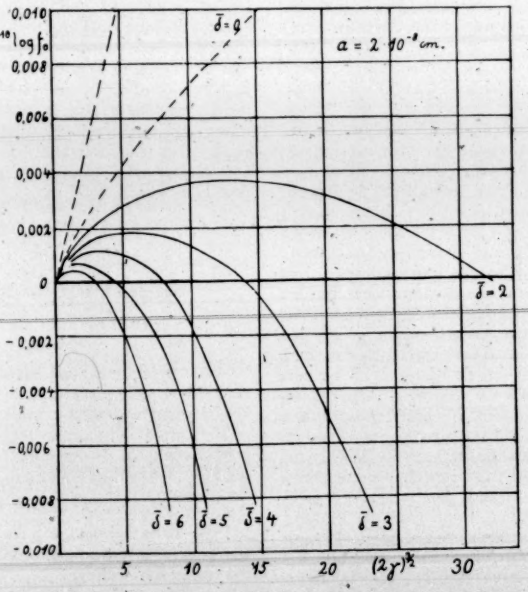


Fig. 7.

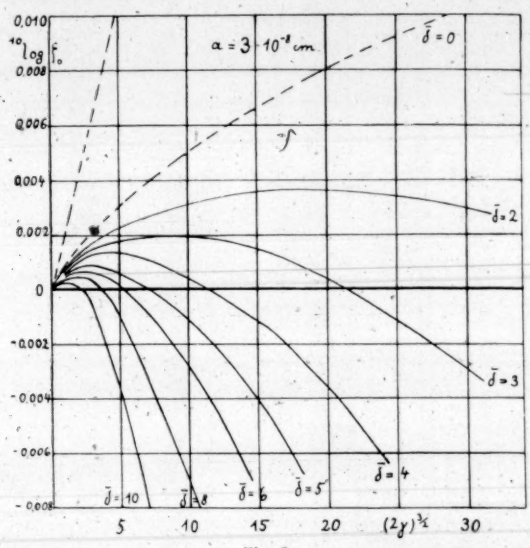


Fig. 8.

teristischste möchten wir aufmerksam machen: Während für den Elektrolyten bei kleinen Konzentrationen der log des Aktivitätskoeffizienten, $\log f$, negativ, also der Aktivitätskoeffizient f kleiner als 1 ist, ist für das Wasser bei kleinen Konzentrationen $\log f_0$ positiv, d. h. der Aktivitätskoeffizient f_0 größer als 1. Es entspricht das dem Umstand, daß man bei kleinen Konzentrationen elektrische Arbeit gewinnt, wenn man ein einzelnes Ion aus unendlich verdünnter Lösung in die Lösung überführt, während man umgekehrt elektrische Arbeit leisten muß, um ein Wassermolekül aus unendlich verdünnter Lösung in die Lösung überzuführen. Für höhere Konzentrationen kann der log des Aktivitätskoeffizienten des Elektrolyten, $\log f$, positiv, d. h. der Aktivitätskoeffizient f größer als 1 werden, entsprechend dem Umstand, daß man alsdann elektrische Arbeit leisten muß um ein Ion aus unendlich verdünnter Lösung in die Lösung überzuführen. Andererseits kann der log des Aktivitätskoeffizienten des Wassers, $\log f_0$, für höhere Konzentrationen negativ, d. h. der Aktivitätskoeffizient kleiner als 1 werden, entsprechend dem Umstand, daß man dann elektrische Arbeit gewinnt, wenn man ein Wassermolekül aus unendlich verdünnter Lösung in die Lösung überführt. Es ist aber bemerkenswert, daß nach der Theorie (in Übereinstimmung mit der Erfahrung) der Zeichenwechsel vom $\log f$ und $\log f_0$ bei ein und derselben Elektrolytlösung nicht bei der gleichen Konzentration stattfindet, sondern wie man aus den berechneten Werten für die Aktivitätskoeffizienten (und übrigens auch aus dem Experiment) entnimmt, im allgemeinen für $\log f_0$ schon bei kleineren Konzentrationen als für $\log f$. Der Aktivitätskoeffizient von Elektrolyt und Wasser wird also nicht bei derselben Konzentration gleich 1.

II. Teil.

Vergleich mit der Erfahrung.

§ 9. Ein-einwertige Salze. *NaCl, LiCl* (und *KCl*).

Wir betrachten zunächst das Verhalten einwertiger Elektrolyte und beschränken die Betrachtung auf solche Messungen, bei denen es sich um Potentialmessungen von Anordnungen handelt, in denen kein Diffusionspotential auftritt.

a) *NaCl.*

Als erstes nehmen wir die schon in § 4 herangezogenen Messungen von Allmand und Polack der Zelle

$$HgNa_x \mid NaCl \mid HgClHg,$$

für deren elektromotorische Kraft E nach (32d) bei 25° C gilt:

$$E = E_0 + 0{,}1183\ {}^{10}\log c f, \qquad (99)$$

wobei

$$f = \sqrt{f_{Na} f_{Cl}} \qquad (99a)$$

der Aktivitätskoeffizient des $NaCl$ ist. Wie schon in § 4 ausgeführt, kann man daraus $^{10}\log f$ zunächst nur bis auf eine additive Konstante bestimmen, da E_0 unbekannt ist. Setzen wir zur Abkürzung

$$\frac{E}{0{,}1183} = \eta; \qquad \frac{E_0}{0{,}1183} = \eta_0, \qquad (99b)$$

so wird

$${}^{10}\log f + \eta_0 = \eta - {}^{10}\log c. \qquad (99c)$$

Nun ist es übersichtlicher statt mit c mit $1000\,c/M_0$ zu rechnen, weil nach (27a) für kleine Konzentrationen $1000\,c/M_0$ nahe mit γ übereinstimmt. Setzen wir also

$$y_0 = \eta_0 - {}^{10}\log \frac{1000}{M_0}, \qquad (99d)$$

so können wir (99c) auch schreiben

$${}^{10}\log f + y_0 = \eta - {}^{10}\log \frac{1000\,c}{M_0}. \qquad (99e)$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite kann aus den Messungen berechnet werden, wenn man noch die Dichte der Lösung als Funktion der Konzentration kennt. Nennen wir den so berechneten Ausdruck y:

$$y = \eta - {}^{10}\log \frac{1000\,c}{M_0}, \qquad (99f)$$

so gilt also

$${}^{10}\log f + y_0 = y. \qquad (99g)$$

Nun soll nach der Theorie sich $^{10}\log f$ in Abhängigkeit von γ sehr angenähert durch die Formel (97):

$${}^{10}\log f = -\frac{0{,}354\sqrt{2\gamma}}{1 + A\sqrt{2\gamma}} + C \cdot 2\gamma \qquad (100)$$

darstellen lassen; also soll nach der Theorie für y gelten:

$$y = y_0 - \frac{0{,}354\sqrt{2\gamma}}{1 + A\sqrt{2\gamma}} + C \cdot 2\gamma. \qquad (101)$$

Dieser Ausdruck für y enthält drei verfügbare Konstanten: y_0, A, C. Zu ihrer Bestimmung sind drei Meßpunkte erforderlich. Es wurden hierzu die drei Meßpunkte bei den Konzentrationen $\gamma = 0{,}02$, $\gamma = 0{,}50$ und $\gamma = 5{,}41$ gewählt[1]). Die Werte der Konstanten ergaben sich für $NaCl$ zu:

$$y_0 = -17{,}9003; \quad A = 0{,}545; \quad C = 0{,}0445. \qquad (102)$$

Die folgende Tabelle VI gibt eine Übersicht über die Resultate. Die Spalten 1 und 2 enthalten die Konzentration γ in Mol pro Liter, bzw. die Größe $\sqrt{2\gamma}$. Die dritte Spalte enthält die Größe $1000\,c/M_0$, wobei zur Berechnung aus γ nach (27a) wie bereits angegeben die Dichtemessungen von Baxter benutzt wurden. Spalte 4 enthält die gemessene elektromotorische Kraft E der Zelle. Spalte 5 $^{10}\log f$, wie es aus den Beobachtungen für die einzelnen Meßpunkte sich ergibt, wenn man den mit Hilfe der Formel (101) extrapolierten angegebenen Wert von y_0 zugrunde legt; Spalte 6 und 7 enthalten die einzelnen Glieder

$$({}^{10}\log f)^0 = -\frac{0{,}354\sqrt{2\gamma}}{1 + A\sqrt{2\gamma}} \text{ bzw. } ({}^{10}\log f)^* = C \cdot 2\gamma,$$

von $^{10}\log f$, berechnet mit den obigen Werten der Konstanten, Spalte 8 ihre Summe, d. h. das berechnete $^{10}\log f$ selber; Spalte 9 und 10 die Aktivitätskoeffizienten f nach der Beob-

---

tionen der Meßpunkte aus denen die Konstanten bestimmt werden sollen, dann setzen wir zunächst

$$\xi_1 = 2\gamma_1, \quad \xi_2 = 2\gamma_2, \quad \xi_3 = 2\gamma_3,$$

und nennen die zugehörigen Werte von y_i wie sie sich aus den Messungen ergeben y_1, y_2, y_3. Dann sollen gelten:

$$y_i = y_0 - \frac{0{,}354\sqrt{\xi_i}}{1 + A\sqrt{\xi_i}} + C \cdot \xi_i \qquad (i = 1, 2, 3); \qquad (101a)$$

aus je zwei dieser Gleichungen kann man zunächst C eliminieren; man erhält so für y_0 und A z. B. die zwei Gleichungen

$$y_0 = \frac{y_1\xi_2 - y_2\xi_1}{\xi_2 - \xi_1} + \frac{0{,}354}{\xi_2 - \xi_1}\left(\frac{\xi_2\sqrt{\xi_1}}{1 + A\sqrt{\xi_1}} - \frac{\xi_1\sqrt{\xi_2}}{1 + A\sqrt{\xi_2}}\right)$$

$$y_0 = \frac{y_2\xi_3 - y_3\xi_2}{\xi_3 - \xi_2} + \frac{0{,}354}{\xi_3 - \xi_2}\left(\frac{\xi_3\sqrt{\xi_2}}{1 + A\sqrt{\xi_2}} - \frac{\xi_2\sqrt{\xi_3}}{1 + A\sqrt{\xi_3}}\right);$$

Zu ihrer Auflösung wurde das graphische Verfahren benutzt. Für verschiedene Werte von A wurden nach diesen beiden Gleichungen die Werte von y_0 berechnet und als Funktionen von A aufgetragen. Der Schnittpunkt beider Kurven liefert die Werte von y_0 und A. Durch Einsetzen dieser Werte in (101a) findet man dann den Wert von C. Da y verhältnismäßig große Werte hat, verfährt man zur Vereinfachung der Rechnung praktisch so, daß man nicht y selber einsetzt, sondern $y +$ const, wobei man die Konstante so wählt, daß $y +$ const kleine Werte bekommt.

Bei Beurteilung der Tatsache, daß zur Darstellung von y als Funktion von $\sqrt{2\gamma}$ drei Konstanten zur Verfügung stehen, muß man folgendes beachten. Ist die Konzentration bei einem Meßpunkt (etwa $2\gamma_1$) klein genug, d. h. so klein, daß sich $1 + A\sqrt{2\gamma_1}$ für diesen Meßpunkt wenig von 1 unterscheidet, dann ist auch $C \cdot 2\gamma_1$ sehr klein gegen $y_1 - y_0$, und es wird die Größe y_0 schon sehr angenähert bestimmt aus der Gleichung $y_1 = y_0 - 0{,}354\sqrt{2\gamma_1}$, welche dem „Grenzgesetz" für $^{10}\log f$ entspricht, und hängt nur sehr wenig von den beiden andern Meßpunkten ab; d. h. y_0 ist durch diesen einen Meßpunkt recht gut bestimmt, weil die Tangente der Kurve $y\,(\sqrt{2\gamma})$ im Nullpunkt gegeben ist. Stellt man also fest, daß der ganze Verlauf der Kurve durch (101) dargestellt werden kann, und daß insbesondere die Grenzformel $y = y_0 - 0{,}354\sqrt{2\gamma}$ den Tatsachen entspricht (was sich beides bewahrheitet), dann läßt sich y_0 recht genau bestimmen und damit nicht nur $^{10}\log f + y_0$, sondern auch $^{10}\log f$ selber.

Tabelle VI.

$NaCl$. $T = 298$; $A = 0{,}545$; $C = 0{,}0445$.

1 γ	2 $\sqrt{2\gamma}$	3 $\frac{1000c}{M_0}$	4 E	5 $^{10}\log f$ beob.	6 $(^{10}\log f)^0$ ber.	7 $(^{10}\log f)^*$ ber.	8 $^{10}\log f$ ber.	9 f beob.	10 f ber.	11 $^{10}\log\varphi$ beob.	12 φ beob.
0,01	0,1414	0,010	[−2,3585+0,0005]	[− 0,036+0,004]	− 0,046	0,000	− 0,046	[0,921]	0,900	[− 0,036]	[0,921]
†0,02	0,2000	0,020	−2,3267	− 0,063	− 0,065	+ 0,002	(− 0,063)	0,865	(0,865)	− 0,063	0,865
0,10	0,4472	0,101	−2,2527	− 0,131	− 0,127	+ 0,009	− 0,118	0,740	0,762	− 0,130	0,742
†0,50	1,000	0,497	−2,1769	− 0,185	− 0,229	+ 0,044	(− 0,185)	0,653	(0,653)	− 0,188	0,649
1,00	1,414	0,985	−2,1430	− 0,196	− 0,282	+ 0,089	− 0,193	0,637	0,641	− 0,202	0,628
3,00	2,449	2,873	−2,0784	− 0,115	− 0,371	+ 0,267	− 0,104	0,767	0,787	− 0,133	0,736
†5,41	3,295	5,04	−2,0283	+ 0,065	− 0,417	+ 0,482	(+ 0,065)	1,161	(1,161)	+ 0,035	1,080

†) Die mit † bezeichneten Konzentrationen dienten zur Bestimmung der Konstanten; deshalb sind die zugehörigen Werte von $^{10}\log f$ berechnet und f berechnet eingeklammert. Die aus dem Experiment abgeleiteten Werte für die erste Konzentration ($\gamma = 0{,}01$) sind in eckige Klammern gesetzt, weil dem Werte von E eine Unsicherheit anhaftet.

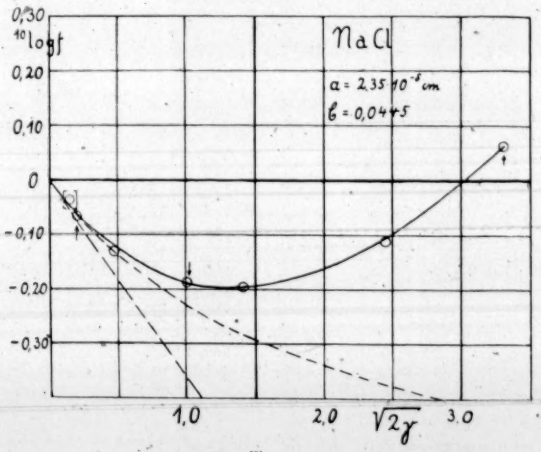


Fig. 9.

achtung und der Berechnung; und schließlich Spalte 11 und 12 $^{10}\log\varphi$ und φ, d. h. den praktischen Aktivitätskoeffizienten, der sich auf die Konzentration in Mol pro Liter bezieht, bzw. seinen ^{10}log, und zwar wie er aus den Beobachtungen folgt. φ berechnet sich nach (30) aus f.

Wir geben außerdem das Resultat in Fig. 9 wieder, in welcher $^{10}\log f$ als Funktion von $\sqrt{2\gamma}$ dargestellt ist. Die mit dem extrapolierten Wert von y_0 aus den Meßpunkten sich ergebenden Werte von $^{10}\log f$ (Spalte 5 der Tabelle) sind als Kreise eingetragen, und die Punkte, welche zur Bestimmung der Konstanten dienten, durch einen Pfeil kenntlich gemacht. Die ausgezogene Kurve gibt den durch (100) mit den in (102) angegebenen Werten der Konstanten dargestellten Verlauf von $^{10}\log f$ wieder (Spalte 8 der Tabelle). Die gestrichelte Kurve stellt das Glied $(^{10}\log f)^0$ dar, das sich nach (100) ergibt, wenn man $C = 0$ (d. h. $\delta = 0$) setzt (Spalte 6 der Tabelle), und schließlich die vom Nullpunkt ausgehende Gerade die theoretische Tangente der Kurve im Nullpunkt, wie sie durch den Faktor $-0{,}354$ gegeben ist.

Man sieht, daß die Formel (100) die gemessenen Punkte über den ganzen Konzentrationsbereich recht gut wiedergibt; bei einer Bestimmung der Konstanten durch Ausgleichsrechnung könnte man eine noch bessere Übereinstimmung erzielen. Doch legen wir darauf keinen Wert, einmal weil die Messungen selber nicht so genau sein dürften, dann aber auch weil die Theorie ja gar nicht streng die Formel (100) mit dem in 2γ linearen Glied liefert, sondern nur durch numerische Ausrechnung gezeigt wurde, daß der Anteil $(^{10}\log f)^*$ von $^{10}\log f$,

welcher von der Konzentrationsabhängigkeit der D. K. herrührt, praktisch näherungsweise der Konzentration proportional gesetzt werden kann.

Die wesentliche Frage, welche nach dieser Feststellung der Übereinstimmung der Form von theoretischer und experimenteller Kurve zu diskutieren ist, ist die nach der Bedeutung der für die Konstanten A und C erhaltenen Werte. Zunächst mißt nach (97a) A die Größe der Na- und Cl-Ionen, und zwar gilt

$$A = 0{,}232 \cdot 10^8 \cdot a.$$

Hiernach berechnet sich aus $A = 0{,}545$:

$$a = 2{,}35 \cdot 10^{-8}\ \text{cm}. \qquad (103)$$

Dieser Wert besitzt also molekulare Dimensionen, wie man es erwarten muß.

Die Größe C hat keine einfache Bedeutung. Sie hängt nach unserer Vorstellung über das Zustandekommen des Anwachsens von $\log f$ bei höheren Konzentrationen mit der Erniedrigung der D. K. durch das $NaCl$ zusammen. Wir könnten nun die Größe $\bar{\delta}$, welche diese Erniedrigung mißt, natürlich so bestimmen, daß wir für den Radius $a = 2{,}35 \cdot 10^{-8}$ cm so wie das in § 8 für die Radien $2 \cdot 10^{-8}$ und $3 \cdot 10^{-8}$ geschehen ist, $({}^{10}\log f)^*$ nach (95b) für verschiedene Werte von $\bar{\delta}$ als Funktion von 2γ berechnen und dann feststellen, bei welchem Werte von $\bar{\delta}$ diese so berechneten Kurven, welche sich annähernd als Gerade ergeben werden, dem Faktor C entsprechen. Indes soll es uns auf eine so genaue Bestimmung von $\bar{\delta}$ gar nicht ankommen. Wir verfahren vielmehr zu einer angenäherten Bestimmung von $\bar{\delta}$ folgendermaßen: Aus dem Werte (102) für C ergibt sich $({}^{10}\log f)^*$ bei einer Konzentration $2\gamma = 10$ zu:

$$({}^{10}\log f)^* = 0{,}445.$$

Wie man aus den Fig. 4 und 5 entnimmt, würde das bei einem Radius von $a = 2 \cdot 10^{-8}$ etwa einem Werte $\bar{\delta} \backsimeq 3{,}8$ und bei einem Radius von $a = 3 \cdot 10^{-8}$ etwa einem Werte $\bar{\delta} \backsimeq 6{,}3$ entsprechen. Nun ist $6{,}3/3{,}8 = 1{,}66 \backsimeq 3/2$, d. h. die Werte von $\bar{\delta}$, welche bei verschiedenen Radien dem gleichen C entsprechen, werden wir für den zwischenliegenden Wert $a = 2{,}35$ ungefähr im Verhältnis der Radien interpolieren können. So erhalten wir für $\bar{\delta}$:

$$\bar{\delta} \backsimeq \frac{3{,}8 \cdot 2{,}35}{2} \backsimeq 4{,}5;$$

d. h. also wir haben für $NaCl$:

$$\bar{\delta} \backsimeq 4{,}5, \qquad (103a)$$

und das bedeutet, eine einfach molare Lösung von $NaCl$ müßte eine um etwa 9 kleinere D. K. als das Wasser haben, denn es war

$$D = D_0 - \bar{\delta} 2\gamma.$$

Da, wie schon erwähnt, verwertbare Messungen über die D. K. von Elektrolytlösungen nicht vorliegen, wollen wir versuchen auf einem anderen Wege wenigstens ihre Größenordnung abzuschätzen. Ehe wir das aber tun, behandeln wir als zweiten Fall das $LiCl$.

b) $LiCl$.

Für $LiCl$ liegen Messungen von Mac Innes und Beattie[1]) an der folgenden „Konzentrationszelle ohne Überführung", d. h. ohne Diffusionspotential vor:

$$Ag\ AgCl\ |\ \underset{c_I}{LiCl}\ |\ Li\,Hg_x\ |\ \underset{c_{II}}{LiCl}\ |\ AgCl\,Ag$$

Für die elektromotorische Kraft dieser Zelle ergibt sich aus (20b) bei 25° C:

$$E = -0{,}1183\ {}^{10}\log \frac{c_I f_I}{c_{II} f_{II}},$$

wo c_I und f_I Konzentration und Aktivitätskoeffizient im linken, und c_{II} und f_{II} die entsprechenden Größen im rechten Teil der Zelle sind. Wir geben zunächst in Tabelle VII die Meßresultate, wobei die Konzentrationsangaben in Mol pro 1000 g Wasser gemacht sind.

Tabelle VII.

γ_I'	γ_{II}'	E
3,0	0,3	−0,14170
1,0	0,1	−0,11650
0,3	0,1	−0,05370
0,3	0,03	−0,11117
0,1	0,01	−0,11055
0,03	0,003	−0,11275
0,01	0,001	{−0,1139}

Dabei sind die Werte von E Mittelwerte aus je zwei Werten für zwei verschiedene Amalgamkonzentrationen. Die Mittelwerte weichen nicht mehr als 5 Einheiten der letzten Stelle ($5 \cdot 10^{-5}$ Volt) von den Einzelwerten ab; eine Ausnahme davon macht der letzte Punkt (bei der Konzentration $\gamma_{II}' = 0{,}001$), der, wie die Autoren selber bemerken, kein großes Vertrauen verdient und deshalb in Klammern gesetzt wurde[2]).

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wurde folgendermaßen verfahren. Aus den Werten von E, γ_I', γ_{II}' wurde zunächst für

1) D. A. Mac Innes und J. A. Beattie, Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, 1117, 1920.

2) Die Autoren nehmen als wahren Wert 0,11443 an (interpoliert aus Werten von Konzentrationszellen mit Diffusionspotential). Wir wollen davon keinen Gebrauch machen.

Tabelle VIII.

LiCl. $T = 298$; $A = 0{,}84$; $C = 0{,}0698$.

0 γ'	1 γ	2 $\sqrt{2\gamma}$	3 $\frac{1000c}{M_0}$	5 $^{10}\log f$ beob.	6 $(^{10}\log f)^0$ ber.	7 $(^{10}\log f)^*$ ber.	8 $^{10}\log f$ ber.	9 f beob.	10 f ber.	11 $^{10}\log \varphi$ beob.	12 φ beob.
0,001	0,000998	0,0446	0,001	[—]	— 0,015	+ 0,000	— 0,015	[ ]	0,966	[ ]	[ ]
0,003	0,002991	0,0773	0,003	— 0,021	— 0,026	+ 0,000	— 0,026	0,953	0,942	— 0,018	0,959
0,010	0,00997	0,141	0,010	— 0,038	— 0,045	+ 0,001	— 0,044	0,916	0,904	— 0,037	0,918
†0,03	0,0291	0,241	0,030	— 0,067	— 0,071	+ 0,004	(— 0,067)	0,857	(0,857)	— 0,054	0,883
0,100	0,0996	0,446	0,0996	— 0,102	— 0,115	+ 0,014	— 0,101	0,791	0,792	— 0,102	0,791
†0,300	0,2976	0,770	0,2968	— 0,123	— 0,166	+ 0,043	(— 0,123)	0 753	(0,753)	— 0,124	0,736
1,000	0,980	1,400	0,9653	— 0,103	— 0,228	+ 0,137	— 0,091	0,789	0,811	— 0,110	0,776
†3,000	2,835	2,380	2,7103	+ 0,116	— 0,281	+ 0,397	(+ 0,116)	1,306	(1,306)	+ 0,106	1,276

†) Vergleiche die Bemerkung zu Tabelle VI, Seite 124.

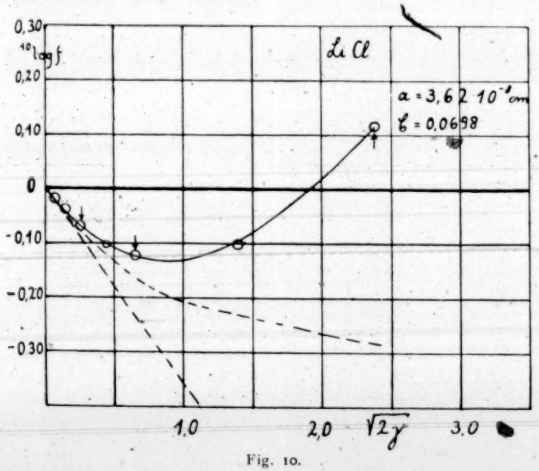


Fig. 10.

je zwei zusammengehörige Werte von γ_I' und γ_{II}' die Differenz

$$^{10}\log \varphi_I' - {}^{10}\log \varphi_{II}'$$

bestimmt, wobei φ' der auf γ' bezogene praktische Aktivitätskoeffizient ist. Die Messungen schließen nun alle in dem Sinne aneinander an, daß durch sukzessive Addition auch die Differenzen der $^{10}\log \varphi'$ gegen einen Standardwert (als der

$$(^{10}\log \varphi')_{\gamma'=0,1}$$

gewählt wurde) berechnet werden können. Damit sind also die $^{10}\log \varphi'$ bis auf eine additive Konstante bestimmt. Nunmehr wurden nach (29a) die $^{10}\log \varphi'$ in die $^{10}\log f$ umgerechnet, von denen dann natürlich dasselbe gilt. Alsdann wurden mit Hilfe der von Baxter und Wallace[1]) gemessenen Dichten die γ' in die γ umgerechnet, und es erfolgte die Bestimmung der Konstanten in dem Ansatz

$$^{10}\log f = -\frac{0{,}354\sqrt{2\gamma}}{1 + A\sqrt{2\gamma}} + C \cdot 2\gamma$$

nach derselben Methode wie das beim *NaCl* auseinandergesetzt wurde. Zu dieser Bestimmung wurden die Werte von $^{10}\log f$ + const bei den Konzentrationen $\gamma' = 0{,}1$, 0,3, 3,0 benutzt. So ergab sich für *LiCl*:

$$A = 0{,}84; \quad C = 0{,}0698. \qquad (104)$$

Die Resultate geben wir in der folgenden Tabelle VIII wieder, die der Tabelle VI beim *NaCl* entspricht, nur daß hier in Spalte 0 noch γ' mitgeteilt ist, und Werte von E nicht eingetragen sind.

Außerdem geben wir eine der Fig. 9 beim *NaCl* entsprechende Fig. 10.

1) G. P. Baxter und C. G. Wallace, l. c. S. 102.

Aus der Konstanten $A = 0{,}84$ ergibt sich nach (97a) für den mittleren Radius:

$$a = 3{,}62 \cdot 10^{-8} \text{ cm}. \qquad (104a)$$

Die Konstante $\bar{\delta}$ bestimmen wir aus C wieder näherungsweise. Bei einer Konzentration von $\gamma = 3$ berechnet sich aus $C = 0{,}0698$ die Größe $({}^{10}\log f)^* = 6 \cdot 0{,}0698 = 0{,}42$. Aus der Fig. 5 entnimmt man, daß diesem Wert bei einem Radius $a = 3 \cdot 10^{-8}$ etwa $\bar{\delta} = 8{,}7$ entsprechen würde. Bei einem Radius $a = 3{,}6 \cdot 10^{-8}$ wird dieser Wert ungefähr proportional dem Radius größer sein; und so können wir für $LiCl$ ungefähr annehmen:

$$\bar{\delta} \backsimeq 10, \qquad (104b)$$

d. h. also in einer einfach molaren Lösung von Li müßte die D. K. um etwa 20 erniedrigt sein.

c) KCl

Für KCl liegt zwar eine ganze Reihe von Messungen von Zellen mit Diffusionspotential vor; soviel uns bekannt, ist aber als einzige Anordnung, bei der kein Diffusionspotential auftritt, von Mac Innes und Parker[1]) die „Konzentrationszelle ohne Überführung":

$$Ag\,AgCl \mid \underset{\gamma_1}{KCl} \mid Hg\,K_x \mid \underset{\gamma_{II}}{KCl} \mid AgCl\,Ag$$

über einen Konzentrationsbereich von $\gamma = 0{,}005$ bis $\gamma = 0{,}5$ gemessen worden. Doch sind die Ergebnisse bei kleinen Konzentrationen sicher durch Reaktionen, welche an der Amalgamelektrode auftreten, gefälscht; sie gehorchen nicht dem Grenzgesetz, obwohl dieses, wie man aus den Gefrierpunktsmessungen entnimmt, bei KCl erfüllt ist. Deshalb ist eine Extrapolation der Kurve $y\,(\sqrt{2\gamma})$ (siehe (101)) auf $\gamma = 0$ und damit eine genauere Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten schlecht möglich; und auch aus dem Verlauf bei höheren Konzentrationen kann die additive Konstante y_0, bis auf welche ${}^{10}\log f$ unbestimmt ist, nicht gut extrapoliert werden, weil die Messungen nur bis zu einer Konzentration von 0,5 Mol pro Liter reichen. Außerdem sind die Konzentrationen unglücklicherweise so gewählt, daß sie nicht aneinander anschließen in dem Sinne wie das oben bei der Zelle mit $LiCl$ der Fall war.

Ferner sind unter anderem noch Messungen von Harned[2]) und Getman[3]) an Konzentrationszellen mit Diffusionspotential vorhanden; diese enthalten aber wieder an sich eine Unsicherheit und stimmen auch, wenn man das Diffusionspotential in der bekannten Weise mit Benutzung der Überführungszahlen eliminiert, nicht gut mit den Resultaten der eben erwähnten Messungen von Mac Innes und Parker überein.

Wir verzichten aus diesen Gründen auf eine Wiedergabe des für KCl-Lösungen vorliegenden Materials und stellen nur fest, daß für KCl das Anwachsen von ${}^{10}\log f$ bei hohen Konzentrationen schwächer ist als für $NaCl$, in Übereinstimmung mit dem, was man aus der Gefrierpunktserniedrigung folgert. Man wird für KCl etwa $\bar{\delta} = 3$ setzen können.

§ 10. Überlegungen über die Änderung der D. K. mit der Konzentration.

Das Hauptinteresse muß sich nun natürlich darauf konzentrieren, ob die hier aus den Aktivitätsmessungen abgeschätzte Größe für die Abnahme der D. K. mit der Konzentration, die hier als wesentlich maßgebend für das Verhalten konzentrierterer Lösungen angesehen wurde, den Tatsachen entspricht. Nur dann wird man entscheiden können, ob die Zunahme des Aktivitätskoeffizienten bei höheren Konzentrationen allein durch den hier behandelten Effekt gedeutet werden kann. Wir erwähnten schon verschiedentlich, daß leider keine verwendbaren Bestimmungen der D. K. von wässerigen Elektrolytlösungen vorliegen. Bekanntlich beruhen die Schwierigkeiten solcher Bestimmungen auf der starken Absorption der elektrischen Wellen, welche die Lösungen infolge ihrer Leitfähigkeit zeigen. Vor kurzem hat Walden[1]) eine Übersicht über das in den Resultaten magere vorliegende Beobachtungsmaterial gegeben, und es ist daher wohl unnötig, an dieser Stelle nochmals alle vorliegenden Messungen, die untereinander nicht nur in der Größe, sondern sogar im Vorzeichen der Änderung der D. K. abweichen, zu besprechen. Immerhin scheint doch auch experimentell festzustehen, daß die D. K. des Wassers durch starke Elektrolyte herabgesetzt wird. Neuerdings hat noch O. Blüh[2]) Messungsergebnisse von Sommer mitgeteilt, nach denen die D. K. für KCl und $NaCl$ mit der Konzentration linear abnimmt, und zwar für $NaCl$ stärker als für KCl, also das, was wir auch aus den Aktivitätsmessungen abgeleitet haben. Indessen wird man auch diesen Messungen, über deren Ausführung im einzelnen

1) D. A. Mac Innes und K. Parker, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1445, 1915; vgl. auch A. A. Noyes und D. A. Mac Innes, ibid. **42**, 239, 1920.
2) H. S. Harned, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 1986, 1916.
3) F. H. Getman, ibid. **42**, 1556, 1920.

1) P. Walden u. H. Ulich, Zeitschr. f. phys. Chemie **110**, 43, 1924.
2) O. Blüh, Zeitschr. f. Phys. **25**, 220, 1924.

leider keine Angaben gemacht sind, kein großes Gewicht beilegen können, da wie Blüh zitiert, der Autor selber bemerkt, daß er es „nicht als unumstößliche Wahrheit hinstellen will, daß die D. K. des Wassers durch Auflösen eines Elektrolyten herabgesetzt wird". Zudem sind die von Sommer gemessenen Erniedrigungen so enorm groß, wie man keinenfalls erwarten kann[1]).

Da also ein Vergleich mit dem Experiment nicht möglich ist, so kann man zur Zeit nur versuchen auf Grund theoretischer Überlegungen die Erniedrigung abzuschätzen. In der zitierten Arbeit hat Blüh dies in folgender Weise getan. Er geht aus von der auch von uns zugrunde gelegten Anschauung, daß in der unmittelbaren Nähe der Ionen das Wasser „elektrische Sättigung", zeigt, d. h. daß in der Nähe des Ions die Dipolmoleküle des Wassers vollständig gerichtet sind, und infolge der enorm großen Kräfte, welche diese Richtung der Wassermoleküle bewirken, ein äußeres Feld die Einstellung der Dipole nicht merkbar ändern kann. Das bedeutet aber: von der Polarisierbarkeit des Wassers bleibt in der Nähe der Ionen praktisch nur der Anteil übrig, welcher nicht von den fertigen Dipolen, sondern von der Deformierbarkeit des einzelnen Wassermoleküls herrührt. Blüh ersetzt nun die wirklichen Verhältnisse durch ein schematisches Bild, indem er annimmt, der wirkliche Verlauf der Polarisierbarkeit in seiner Abhängigkeit vom Ionenmittelpunkt bis in große Entfernung vom Ion könne durch einen unstetigen Verlauf derart ersetzt werden, daß bis zu einem gewissen Abstand R vom Ionenmittelpunkt Ion und Wasser als überhaupt unpolarisierbar angesehen werden könne, und außerhalb dieses Abstandes, den man passend als „Radius der Sättigungssphäre" bezeichnen könnte, das Wasser seine gewöhnliche, wesentlich durch die fertigen Dipolmomente bestimmte Polarisierbarkeit besäße, welche durch die D. K. des reinen Wassers gemessen wird. Die Schwierigkeit der weiteren Überlegung besteht nun aber darin, daß man nicht weiß, welche Werte man für die Radien der Sättigungssphären einzusetzen hat; es ist zudem klar, daß die Radien bei diesem schematischen Bild nicht nur den Sättigungseffekt, sondern auch die Polarisierbarkeit der Ionen selber und den Anteil der Polarisierbarkeit des Wassers, welcher nicht von den fertigen Dipolen herrührt, mitmessen müssen. Sehen wir aber zunächst von diesem Einfluß ab, wie es auch Blüh tut, dann ist immer noch schwer zu sagen, welche Werte man für R anzunehmen hat. Blüh setzt dafür die Werte ein, welche sich aus der Bornschen Theorie der Ionenbeweglichkeiten als „scheinbare Ionenradien" ergeben und den Einfluß der Drehung der Dipolmoleküle des Wassers beim bewegten Ion auf die Beweglichkeiten enthalten. Dieses erscheint, wie Blüh selber bemerkt, bedenklich; aber nicht nur weil jene Größen den Reibungseffekt der Wassermoleküle enthalten, sondern auch deshalb, weil die Bornsche Theorie in ihrer Ausführung von der unzutreffenden Voraussetzung ausgeht, daß in der Nähe der Ionen die Energie der gerichteten Dipolmoleküle klein gegenüber der mittleren Energie der Temperaturbewegung sei, während in Wirklichkeit das Umgekehrte der Fall ist[1]). Immerhin ist wohl der Grundgedanke richtig, daß die stärkere Ausbildung der elektrischen Sättigung des Wassers in der Nähe der kleineren Ionen für ihre geringere Beweglichkeit verantwortlich zu machen ist. Es erschiene uns schon richtiger, diejenigen „Ionenradien" einzusetzen, welche man nach Born aus der Hydrationsenergie der Ionen berechnet, denn diese geben ein energetisches Maß für den Abstand vom Ionenmittelpunkt bis zu welchem man bei dem schematischen Bild das Wasser als unpolarisierbar und von welchem ab man die Polarisierbarkeit des Wassers als durch seine gewöhnliche D. K. charakterisiert ansehen kann. Allerdings bekommt man dann, da jene Radien z. B. in der Reihe der Alkaliionen vom Li zum Cs wachsen für die Erniedrigung der D. K. die umgekehrte Reihenfolge als wir es nach den aus den Aktivitätskoeffizienten abgeleiteten Werten verlangen müssen. Natürlich ist auch hier nicht gesagt, daß diese Radien die richtigen sind, welche man einzusetzen hat, und ferner könnte für die falsche Reihenfolge verantwortlich gemacht werden, daß man die Ionen selber in allen Fällen als unpolarisierbar angesehen hat, während in Wirklichkeit die Polarisierbarkeit vom Li zum Cs zunimmt.

Alles in allem scheint es uns gewagt, unter Zugrundelegung des Blühschen schematischen Bildes mehr als die Größenordnung, wie etwa die Reihenfolge in der Größe des Effektes für die verschiedenen Ionen ableiten

1) So wird z. B. für KCl bei einer spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa = 6{,}86 \cdot 10^{-4}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ die D. K. zu $D = 78{,}29$ angegeben, während als Wert für die D.K. des reinen Wassers $D_0 = 81{,}81$ gemessen wurde. Da die dem angegebenen Werte von $\varkappa$ entsprechende molare Konzentration bei KCl etwa $\gamma \approx \frac{1000\,\varkappa}{\Lambda_0} \approx 0{,}005$ beträgt ($\Lambda_0 = 130$, der Grenzwert der molaren Leitfähigkeit für KCl bei unendlicher Verdünnung), so würden wir hieraus einen Wert von etwa $(81{,}81 - 78{,}29)/2 \cdot 0{,}005 = 350$ für δ errechnen!

1) Vgl. die Arbeit von H. Schmick, welche auf Veranlassung von Born ausgeführt wurde: Zeitschr. f. Phys. 24, 56, 1924.

zu wollen. Die Größenordnung indes ergibt sich als dieselbe, wie wir sie aus den Aktivitätsmessungen abgeleitet haben.

Zu ihrer Abschätzung kann man so verfahren wie Brüh es tut. Er nimmt an, daß die D. K. in dem Maße vermindert wird, als von Wasser eingenommenes Volumen durch Volumen der Sättigungssphären ersetzt wird. Sei R der Radius der Sättigungssphären, den wir der Einfachheit halber für alle in der Lösung vorhandenen Ionen als gleich annehmen wollen, und sei n die Anzahl aller Ionen im cm³, dann ist das von den Sättigungssphären pro cm³ eingenommene, als nicht polarisierbar angesehene Volumen v_s:

$$v_s = \frac{4\pi}{3} R^3 \cdot n,$$

während das von Wasser gewöhnlicher Polarisierbarkeit pro cm³ eingenommene Volumen v_w ist:

$$v_w = 1 - v_s = 1 - \frac{4\pi}{3} R^3 n.$$

Dann läßt sich hieraus die D. K. berechnen zu:

$$D = D_0 \frac{v_w}{1} \quad \text{oder} \quad D_0 - D = D_0 \frac{4\pi}{3} R^3 \cdot n.$$

Drückt man die Konzentration in Mol pro Liter aus und denkt an einen binären Elektrolyten, dann ist

$$n = \frac{2\gamma}{1000} \cdot N$$

und es wird

$$D_0 - D = D_0 \frac{4\pi}{3} R^3 \frac{N}{1000} 2\gamma.$$

Setzt man hierin etwa $R = 2 \cdot 10^{-8}$ cm ein, so wird zahlenmäßig

$$D_0 - D = D_0 \cdot 0{,}033 \cdot 2\gamma.$$

Unser Ansatz lautete

$$D_0 - D = 2\delta\gamma,$$

und daraus würde folgen

$$\delta = D_0 \cdot 0{,}033 = 2{,}6,$$

wenn $D_0 = 80$ gesetzt wird. Wir hatten z. B. für $NaCl$ aus dem Verlauf des Aktivitätskoeffizienten erhalten:

$$\bar{\delta} \cong 4{,}5,$$

während für KCl dieser Wert kleiner ist. Die hier abgeschätzte Größenordnung ist also dieselbe, wie wir sie aus den Aktivitätsmessungen abgeleitet haben. Es ist übrigens zu bemerken, daß der Wert von $\bar{\delta}$, welchen man nach der obigen Abschätzung erhält, stark von der Wahl des Wertes für den Radius R der Sättigungssphäre abhängt. (Er ist proportional R^3.)

Während man also hier den Einfluß der Polarisierbarkeit der Ionen selber nicht berücksichtigt hat, kann man andrerseits versuchen, unter Zuhilfenahme optischer Daten über die Polarisierbarkeit der Ionen den Einfluß abzuschätzen, welchen die Ionen auf die D. K. der Lösung hätten, wenn das Wasser in der Nähe der Ionen keine elektrische Sättigung zeigen würde.

Man kann nämlich einmal mit Hilfe der Lorenz-Lorentzschen Beziehung in bekannter Weise die Polarisierbarkeit der Ionen in der Lösung aus dem Brechungsexponenten der Lösung und des reinen Wassers bestimmen unter der nahe gültigen Annahme, daß die optische Polarisierbarkeit des Wassers (welche nicht von den fertigen Dipolen der Wassermoleküle, sondern von der Deformierbarkeit der Elektronenbahnen im Wassermolekül herrührt) durch die Ionen nicht verändert wird. Andrerseits kann man ebenfalls auf Grund der Lorenz-Lorentzschen Beziehung aus der D. K. des Wassers den Beitrag bestimmen, welchen ein Wassermolekül im reinen Wasser zur Polarisierbarkeit der Volumeneinheit infolge seines Dipolmomentes und seiner Deformierbarkeit beiträgt. Nimmt man nun an (und darin besteht die Nichtberücksichtigung der elektrischen Sättigung), daß dieser Beitrag in der Lösung durch die Anwesenheit der Ionen nicht verändert wird, so kann man unter nochmaliger Heranziehung der Lorenz-Lorentzschen Beziehung aus dem nun bekannten gesamten Beitrag eines Wassermoleküls zur Polarisierbarkeit, welcher von dessen fertigen Dipolen und der Deformierbarkeit herrührt, sowie aus der Polarisierbarkeit der Ionen, welche im optischen wie im statischen Falle dieselbe ist, da die Ionen keine Dipole tragen, die D. K. der Lösung bestimmen. Die dazu notwendige Kenntnis der Anzahl Wassermoleküle pro cm³ kann dabei aus der Dichte der Lösung berechnet werden.

Ist α_i das elektrische Moment, welches ein Ion der Sorte i unter Einwirkung der Feldstärke 1 annimmt, und α_w^0 die entsprechende Größe für ein Wassermolekül (α_w^0 mißt also das elektrische Moment, welches bei Einwirkung des Feldes 1 zu dem festen Dipolmoment hinzukommt), und sind n_i, n_w die Anzahlen der Ionen der Sorten i bzw. der Wassermoleküle pro cm³, dann gilt nach Lorenz-Lorentz für den Brechungsexponenten n der Lösung:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} (\alpha_w^0 n_w + \Sigma \alpha_i n_i). \qquad (105)$$

Dieser Ausdruck ergibt sich dabei unter den Voraussetzungen, daß 1. die Kraft auf die im

Innern des Dielektrikums befindliche Ladungseinheit durch $\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$ gegeben sei ($\mathfrak{E}$ elektrische Feldstärke, $\mathfrak{P}$ elektrische Polarisation); 2. daß die Polarisierbarkeit der Volumeneinheit als lineare Funktion der darin enthaltenen Teilchenzahlen angesetzt werden könne, d. h. bei verdünnten Lösungen, daß die optische Polarisierbarkeit α_w^0 des Wassers durch die Ionen nicht verändert würde. 3. Daß die Frequenz des Lichtes klein genug sei gegenüber den Eigenfrequenzen der Elektronen; andrerseits muß sie natürlich so groß sein, daß die fertigen Dipole sich nicht der Welle folgend einstellen können.

Andrerseits gilt für den Brechungsexponenten n_0 des reinen Wassers, wenn n_w^0 die Anzahl Wassermoleküle pro cm³ im reinen Wasser ist:

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{4\pi}{3}\alpha_w^0 n_w^0. \qquad (106)$$

Weiter gilt für die D. K. des reinen Wassers, D_0, wenn α_w das Moment ist, welches bei statischem Felde im Mittel auf ein Molekül entfällt:

$$\frac{D_0 - 1}{D_0 + 2} = \frac{4\pi}{3}\alpha_w n_w^0; \qquad (107)$$

dabei ist unter statischem Feld ein Feld zu verstehen, dessen Periode groß ist gegenüber der Relaxationszeit der Dipole.

Nimmt man nun an, daß diese Größe α_w durch die Ionen nicht verändert würde (in Wirklichkeit wird sie verändert und zwar verkleinert durch die Sättigung), dann gilt andererseits für die D. K. der Lösung D:

$$\frac{D - 1}{D + 2} = \frac{4\pi}{3}(\alpha_w n_w + \Sigma \alpha_i n_i), \qquad (108)$$

da die Ionen im statischen wie im optischen Felde gleich polarisierbar sind. Aus (105) und (106) berechnet sich zunächst:

$$\frac{4\pi}{3}\Sigma \alpha_i n_i = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}\frac{n_w}{n_w^0}.$$

Setzt man dieses, sowie (107) in (108) ein, so folgt

$$\frac{D - 1}{D + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + \left(\frac{D_0 - 1}{D_0 + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}\right)\frac{n_w}{n_w^0}, \qquad (109)$$

und diese Gleichung bedeutet, daß man um den Ausdruck $(D-1)/(D+2)$ zu bekommen, welcher als Refraktion der Lösung für unendlich lange Wellen bezeichnet werden kann, zur optischen Refraktion der Lösung den Dipolanteil des Wassers zu addieren hat, wie er der Anzahl Wassermoleküle pro cm³ in der Lösung entspricht. Letztere Anzahl kann leicht aus der Dichte der Lösung berechnet werden. Denn es ist die Dichte ϱ_0 des Wassers:

$$\varrho_0 = n_w^0 m_0$$

(m_0 Masse eines H_2O-Moleküls),

und die Dichte ϱ der Lösung:

$$\varrho = n_w m_0 + n_i m_i$$

(m_i Masse eines Ions der Sorte i).

Daraus folgt:

$$\frac{n_w}{n_w^0} = \frac{1}{\varrho_0}[\varrho - \Sigma n_i m_i] = \frac{1}{\varrho_0}\left[\varrho - \frac{\Sigma \gamma_i M_i}{1000}\right]$$

(M_i Molekulargewicht des Ions der Sorte i).

Also wird aus (109):

$$\frac{D - 1}{D + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + \left(\frac{D_0 - 1}{D_0 + 2} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}\right)\frac{1}{\varrho_0}\left[\varrho - \frac{\Sigma \gamma_i M_i}{1000}\right]. \qquad (109a)$$

Setzt man nun den rechts stehenden aus den Beobachtungen ableitbaren Ausdruck gleich z:

$$\frac{D - 1}{D + 2} = z,$$

so folgt

$$D = \frac{1 + 2z}{1 - z}. \qquad (109b)$$

Aus den optischen Daten, sowie den Dichtemessungen von Heydweiller[1] (für 18° C) haben wir hiernach die D. K. von Lösungen der Salze *LiCl*, *NaCl*, *KCl*, *RbCl*, *CsCl* berechnet. Es ergab sich zunächst für jedes Salz nahe Proportionalität zwischen der Abnahme der D. K. und der Konzentration. Wir verzichten darauf, diese Ergebnisse ausführlich mitzuteilen, und geben in der folgenden Tabelle IX nur eine Übersicht über die Resultate bei der Konzentration $\gamma = 1$ Mol pro Liter für die verschiedenen Salze. Die Tabelle enthält ferner die der Berechnung zugrunde liegenden experimentellen Daten, sowie die einzelnen Glieder des Ausdrucks (109a). Der letzten Spalte entnimmt man die Werte für $\bar{\delta}$ welche sich aus der nach (109a) berechneten D. K. bei $\gamma = 1$ zu

$$\frac{D_0 - D}{2} = \bar{\delta}$$

ergeben.

Man sieht hieraus, daß die Werte für die Größen $\bar{\delta}$ zwar in der Größenordnung nicht gar zu sehr von dem abweichen, was wir aus den Aktivitätsmessungen abgeleitet haben. Sie

1) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **41**, 499, 1913; **48**, 681, 1915; **49**, 653, 1916.

Tabelle IX.

$\gamma = 1{,}0$. $D_0 = 81{,}31$ (Drude); $T = 291$.

Lösung	ϱ/ϱ_0	$\frac{n_w}{n_{w0}}$	n †)	Optischer Anteil $\frac{n^2-1}{n^2+2}$	Dipolanteil $\left(\frac{D_0-1}{D_0-2}-\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}\right)\frac{n_w}{n_{w0}}$	$z=\frac{D-1}{D+2}$	D	δ
Reines H_2O	1,00000	1,00000	1,33327	0,20585	0,75814	0,96399	81,31	—
$LiCl$	1,0240	0,9815	1,34207	0,21076	0,74411	0,95487	64,3	8,5
$NaCl$	1,0406	0,9821	1,34318	0,21138	0,74457	0,95595	66,0	7,7
KCl	1,0462	0,9715	1,34299	0,21128	0,73653	0,94781	55,4	12,5
$RbCl$	1,0875	0,9664	1,34398	0,21182	0,73267	0,94449	51,9	14,7
$CsCl$	1,1280	0,9595	1,35853	0,21308	0,72744	0,94052	48,6	16,4

†) Der Brechungsexponent bezieht sich auf die D-Linie des Na; eine Extrapolation auf unendlich lange Wellen (d. h. sehr langsame Schwingungen im Vergleich zu den Eigenfrequenzen der Elektronen, aber schnelle Schwingungen gegen die Relaxationszeit der Dipole), die eigentlich vorzunehmen wäre, würde am Resultat nichts Wesentliches ändern.

weisen aber im allgemeinen die falsche Reihenfolge auf. Letzteres kann man leicht verstehen, wenn man bedenkt, daß bei dieser Berechnung so getan worden ist, als ob ein Wassermolekül im reinen Wasser und in der Lösung auch im statischen Falle gleich viel zur Polarisierbarkeit der Volumeneinheit beiträgt; man hat also überall den Dipolanteil zu groß berechnet, und zwar bei den kleinen Ionen um mehr zu groß als bei den großen Ionen; denn bei den kleineren Ionen wird der Sättigungseffekt stärker sein. Und das bedeutet weiter, man muß nach dieser Berechnungsweise für $(D-1)/(D+2)$ und damit auch für D zu große Werte bekommen, und zwar für die kleinen Ionen (Li) mehr zu groß als für die großen Ionen (Cs). Gibt man das zu, dann müssen sich allerdings für die δ aller Salze viel größere Werte ergeben, als wir aus den Aktivitätsmessungen abgeleitet haben. Das kann einmal seinen Grund darin haben, daß bei dem aus Dipolmolekülen bestehenden Wasser (insbesondere bei den inhomogenen Feldern in der Nähe der Ionen) der Lorentzsche Ausdruck

$$\mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}$$

für die Kraft auf die Ladungseinheit nicht zutrifft. In den Ausdrücken (105) bis (108) würde das eine Änderung des Zahlenfaktors $\frac{4\pi}{3}$ bedeuten und außerdem würde im Ausdruck $z=(D-1)/(D+2)$ die Zahl 2 durch eine andere ersetzt werden müssen. Man würde also andere Werte für z erhalten; da z aber wegen der hohen Werte von D nur wenig von 1 abweicht, so macht nach (109b) eine kleine Änderung von z schon viel für die Änderung von D aus. Weiter ist bei der Ableitung der Lorenz-Lorentzschen Formel vorausgesetzt, daß die Polarisierbarkeit der Volumeneinheit des Wassers proportional der Anzahl der Wassermoleküle pro Volumeneinheit, d. h. der Dichte gesetzt werden könne. Dafür, daß dieses nicht zutrifft, sprechen die bereits S. 106 Anmerkung 1 erwähnten Resultate der Messungen über die Abhängigkeit der D. K. des Wassers vom Druck; nach der Lorenz-Lorentzschen Formel (107) für $z^0=(D_0-1)/(D_0+2)$ sollte dieser Ausdruck der Dichte proportional sein. Da D_0 groß ist, so müßte schon eine verhältnismäßig geringe Änderung der Dichte eine große Änderung der D. K. bedingen. Das Experiment zeigt aber, daß dies nicht der Fall ist. Hat man also schon im reinen Wasser keine Proportionalität von z_0 mit der Dichte, so wird man auch nicht erwarten können, daß in der Lösung der Beitrag des Wassers zu z der Anzahl Wassermoleküle pro Volumeneinheit proportional gesetzt werden kann.

Alles in allem kann man sagen, daß die Versuche zu einer Abschätzung der Erniedrigung der D. K. zwar die Größenordnung ergeben, welche wir aus den Aktivititäsmessungen abgeleitet haben, daß aber eine genauere Bestätigung, welche z. B. die richtige Reihenfolge für die verschiedenen Ionen ergibt, zur Zeit wegen des Fehlens experimenteller Daten über die D. K. der Lösungen nicht möglich erscheint.

§ 11. Salzsäure.

Wir haben bisher nur Salze behandelt und uns dabei streng auf den Boden der Annahme gestellt, daß die Ionen der Salze keine chemische Verbindung mit dem Wasser eingehen. Wir wollen nun noch die Salzsäure diskutieren und hierbei den Einfluß untersuchen, den eine Hydratation der H-Ionen zu H_3O^+, welche Fajans[1]) auf Grund anderer Überlegungen wahrscheinlich gemacht hat, auf die Deutung der Aktivitätsmessungen haben kann. Wir werden da-

1) K. Fajans u. G. Joos, l. c. S. 99.

bei zu dem Resultat kommen, daß dieser Einfluß verhältnismäßig geringfügig ist.

Für die Salzsäure liegen eine ganze Reihe von Messungen vor. Ellis[1] maß die elektromotorische Kraft der Zelle

$$H_2 \mid HCl \mid HgClHg$$

in einem Konzentrationsgebiet von etwa $\gamma' = 0{,}003$ bis 4,5. Ferner wurde von Noyes und Ellis[2] die Zelle

$$H_2 \mid HCl \mid AgClAg$$

gemessen in einem Konzentrationsgebiet von etwa $\gamma' = 0{,}001$ bis 0,3. Diese Messungen liefern (wegen der geringeren Löslichkeit von $AgCl$ gegenüber $HgCl$) genauere Resultate für die Aktivität der reinen HCl in stark verdünnten Lösungen; sie bestätigen hier sehr schön das theoretische Grenzgesetz für kleine Konzentrationen, dafür gehen sie aber nicht bis zu so hohen Konzentrationen wie die erstgenannten Messungen von Ellis. Ferner sind dieselben Zellen von Linhart[3] gemessen worden, und zwar die erstgenannte Zelle mit Kalomelelektrode bis zu einer Konzentration von $\gamma' = 16$.

Alle diese Messungen stimmen untereinander recht gut überein. Wir wollen hier die erstgenannten Messungen von Ellis benutzen. Wir diskutieren sie auf Grund zweier verschiedener Annahmen:

Annahme I. Das $H+$ ist nicht hydratisiert, sondern existiert als freies $H+$-Ion in der Lösung.

Annahme II. Praktisch alle Wasserstoffionen sind in der Lösung als H_3O+-Ionen vorhanden, d. h. einfach hydratisiert. Dabei sprechen für diese Annahme die Gründe, welche Fajans für die Existenz der H_3O+-Ionen in wässeriger Lösung beigebracht hat.

Für beide Annahmen gilt bei 25° C für das Potential der Zelle:

$$E = E_0 + 0{,}0591_5 \, {}^{10}\log c_H f_H c_{Cl} f_{Cl}. \quad (111)$$

Im Falle der Annahme I ist dabei $c_H = c_{Cl}$ aus der Anzahl Mole der in Lösung gebrachten wasserfreien HCl direkt zu berechnen. Im Falle der Annahme II ist c_H mit der Konzentration c_{H_2O} der H_2O+-Ionen durch das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c_H f_H \cdot c_{H_2O} f_{H_2O}}{c_{H_3O} f_{H_3O}} = K_{H_3O}$$

verknüpft, in welchem K_{H_3O} die Dissoziationskonstante des H_3O+-Ions ist. Also gilt dann für das Potential der Zelle, ausgedrückt durch die Konzentration der H_3O+-Ionen:

$$E = E_0^* + 0{,}0591_5 \left({}^{10}\log c_{H_3O} f_{H_3O} c_{Cl} f_{Cl} - {}^{10}\log c_{H_3O} f_{H_3O} \right), \quad (112)$$

wobei

$$E_0^* = E_0 + 0{,}0591_5 \, {}^{10}\log K_{H_3O},$$

(entsprechend (28) und (28a)) und hierin ist einmal bei der Berechnung der Konzentrationen c_{H_2O} und c_{Cl} zu bedenken, daß bei der Auflösung wasserfreier HCl die Anzahl freier Wassermoleküle durch die Hydratation zu H_3O+ vermindert wird, und ferner zu beachten, daß die Aktivität des Wassers eine Rolle spielt.

Wir stellen uns zuerst auf den Boden der Annahme I und können dann genau so verfahren wie das bei der Besprechung der Messungen am $NaCl$ geschehen ist. Wir stellen ${}^{10}\log f$ dar durch die Form (100) und bestimmen in der beim $NaCl$ angegebenen Weise die drei Konstanten

$$y_0 = \frac{E_0}{0{,}1183} - {}^{10}\log \frac{1000}{M_0}; \; A; \; C.$$

(Vergl. (99b) bis (99g)). Dazu wurden zunächst die von Ellis in Mol pro 1000 g Wasser angegebenen Konzentrationen γ' nach (27b) umgerechnet in $1000\, c/M_0$, und weiter γ aus γ' berechnet unter Benutzung der von Ellis selbst gemessenen Dichten. So ergab sich

$$y_0 = -2{,}2785; \; A = 0{,}75; \; C = 0{,}0855. \quad (113)$$

Die folgende Tabelle X gibt unter Annahme I in derselben Weise wie beim $NaCl$ (Tabelle VI) die Resultate wieder, wobei wir aber auf eine Angabe der einzelnen Anteile von ${}^{10}\log f$ verzichten.

Aus A berechnet sich nach (97a) der mittlere Radius a zu:

$$a = 3{,}23 \cdot 10^{-8} \text{ cm}. \quad (113a)$$

Für die Konzentration $\gamma = 3$ berechnet sich aus dem angegebenen Wert von C:

$$({}^{10}\log f)^*_{\gamma=3} = 6\,C = 0{,}513.$$

Aus Fig. 5 liest man ab, daß dies bei einem Radius von $a = 3 \cdot 10^{-8}$ etwa einem Werte $\delta = 9{,}8$ entspricht. Wir werden also für HCl setzen:

$$\delta \sim 10. \quad (113b)$$

und dies entspräche bei einer einfach molaren Lösung von HCl einer Abnahme der D. K. um etwa 20.

Fig. 11 zeigt das Ergebnis graphisch. Zur Erläuterung gilt dasselbe, was für Fig. 9 ($NaCl$) gesagt wurde; die Kurve für $\delta = 0$ ist hier nicht eingezeichnet.

Mit Hilfe der angegebenen Werte der Konstanten A und C lassen sich auch die Messungen

1) J. H. Ellis, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 737, 1916.
2) A. A. Noyes und J. H. Ellis, ibid. **39**, 2532, 1917.
3) G. A. Linhart, Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 2601, 1917; **41**, 1175, 1919.

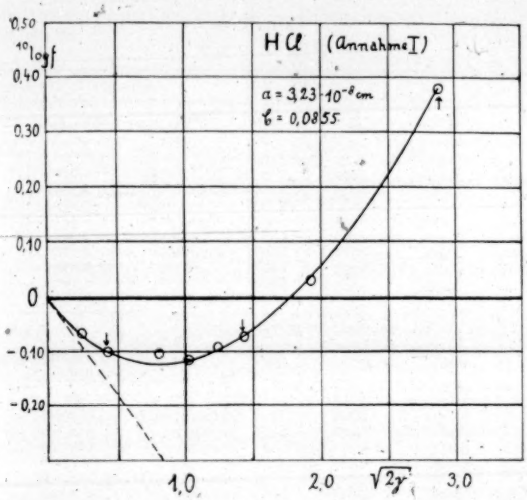


Fig. 11.

von Noyes und Ellis (l. c. S. 132) sehr gut wiedergeben; sie bestätigen insbesondere das Grenzgesetz. Doch wollen wir auf eine Wiedergabe dieser Messungen verzichten.

Wir stellen uns jetzt auf den Boden der Annahme II, daß in der Lösung praktisch alle Wasserstoffionen zu H_3O^+ hydratisiert sind. Dann kann, wenn

$$c_{H_3O} = c_{Cl} = \bar{c}; \quad c_{H_2O} = \bar{c}_0$$

und

$$\bar{f} = \sqrt{f_{H_3O}, f_{Cl}}; \; f_{H_2O} = \bar{f}_0$$

gesetzt wird, nach (112) der Ausdruck

$$^{10}\log \bar{f} - \frac{1}{2} \log \bar{f}_0 + \frac{E_0^*}{0{,}1183} = \frac{E}{0{,}1183} - \left[^{10}\log \bar{c} - \frac{1}{2} \log \bar{c}_0 \right]$$

aus den Messungen abgeleitet werden. Führt man statt $\bar{c}$ und $\bar{c}_0$ die Konzentration γ' wasserfreier HCl pro 1000 g Wasser ein, so kann statt dessen auch geschrieben werden[1]):

1) Die Konzentrationen $\bar{c}$ und $\bar{c}_0$ berechnen sich in folgender Weise: Es sei N_0 die Anzahl der in der Lösung vorhandenen nicht an H^+-Ionen gebundenen, d. h. freien Wassermoleküle, und $N_{H_3O} = N_{Cl} = N$ die Anzahl H_3O^+-Ionen in der Lösung ($N_{H_3O} = N_{Cl}$, weil wir praktisch alle Wasserstoffionen als hydratisiert ansehen); dann ist

$$c_{H_3O} = c_{Cl} = \bar{c} = \frac{N}{N_0 + 2N}; \quad c_{H_2O} = \bar{c}_0 = \frac{N_0}{N_0 + 2N}$$

Ist weiter $\bar{N}_0$ die Anzahl aller in der Lösung vorhandenen Wassermoleküle (gebunden an H^+ zu H_3O^+ und frei), dann ist, weil wir annehmen, daß alle H^+-Ionen hydratisiert sind:

$$N_0 = \bar{N}_0 - N \text{ oder } \bar{N}_0 = N_0 + N,$$

was eben bedeutet, daß die Zahl der freien Wassermoleküle um die Zahl der H_3O^+-Ionen vermindert ist. Also wird, ausgedrückt durch $\bar{N}_0$:

$$\bar{c} = \frac{N}{N_0 + N} = \frac{\frac{N}{\bar{N}_0}}{1 + \frac{N}{\bar{N}_0}}; \quad \bar{c}_0 = \frac{N_0}{N_0 + N} = \frac{1 - \frac{N}{\bar{N}_0}}{1 + \frac{N}{\bar{N}_0}}.$$

Nun ist γ', bezogen auf Mole wasserfreie HCl pro 1000 g Wasser:

$$\gamma' = \frac{N}{N_0 M_0} \cdot 1000$$

Also wird:

$$\bar{c} = \frac{\frac{M_0 \gamma'}{1000}}{1 + \frac{M_0 \gamma'}{1000}}; \quad \bar{c}_0 = \frac{1 - \frac{M_0 \gamma'}{1000}}{1 + \frac{M_0 \gamma'}{1000}}.$$

Man stellt übrigens fest, daß $\log \bar{c} - \frac{1}{2} \log \bar{c}_0$ nahe durch $\log \frac{M_0 \gamma'}{1000}$ ersetzt werden kann. Setzt man nämlich $\frac{M_0 \gamma'}{1000} = z$, so wird $\log \bar{c} - \frac{1}{2} \log \bar{c}_0 = \log \frac{z}{1+z} - \frac{1}{2} \log \frac{1-z}{1+z} = \log z - \frac{1}{2} \log (1+z) - \frac{1}{2} \log (1-z)$. Nun ist $z \ll 1$ (für $\gamma' = 5$ ist $z \simeq 0{,}09$); also kann man entwickeln und bekommt

$$\log \bar{c} - \frac{1}{2} \log \bar{c}_0 = \log z + \frac{z^2}{2} + \frac{z^4}{4} + \cdots;$$

oder

$$^{10}\log \bar{c} - \frac{1}{2} \, ^{10}\log \bar{c}_0 = ^{10}\log \frac{M_0 \gamma'}{1000} + 0{,}4343 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{M_0 \gamma'}{1000} \right)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{M_0 \gamma'}{1000} \right)^4 + \cdots \right].$$

Nun ist z. B. für $\gamma' = 5$ $^{10}\log \gamma' = 0{,}699$, während das Zusatzglied nur 0,0018 beträgt. Mit Hilfe dieser Entwicklung kann übrigens der Ausdruck $\log \bar{c} - \frac{1}{2} \log \bar{c}_0$ am einfachsten genau berechnet werden.

Tabelle X.

HCl. $T = 298$.

γ'	γ	$\sqrt{2\gamma}$	E	Annahme I: H^+-Ionen $\frac{1000\,c}{M_0}$	$^{10}\log f_{HCl}$ beob.	$^{10}\log f_{HCl}$ ber.	f_{HCl} beob.	f_{HCl} ber.
0,03332	0,03324	0,258	— 0,45285	0,03324	— 0,0661	— 0,0709	0,859	0,849
†0.10040	0,1000	0,447	— 0,39984	0,1000	— 0,1013	(— 0,1013)	0,792	(0,792)
0,33757	0,3346	0,818	— 0,33836	0,3334	— 0,1047	— 0,1230	0,785	0,753
0,50948	0,5034	1,003	— 0,31865	0,5003	— 0,115	— 0,117	0,767	0,764
0,77137	0,7587	1,230	— 0,29571	0,7406	— 0,091	— 0,098	0,811	0,798
†1,0381	1,0159	1,427	— 0,27802	1,0007	— 0,071	(— 0,071)	0,849	(0,849)
1,9278	1,8535	1,927	— 0,23598	1,8002	+ 0,030	+ 0,038	1,072	1,092
†4,484	4,104	2,868	— 0,15506	3,860	+ 0,381	(+ 0,381)	2,405	(2,405)

Annahme II: H_3O^+-Ionen $\frac{1000\,\bar{c}}{M_0}$	$\bar{c}_0$	$(\log \bar{f}_{H_3O^+ \text{ ber.}} - {}^1/_2 \log \bar{f}_0)$ beob.	$^{10}\log \varphi_{HCl}$ beob.
0,0334	0,9988	— 0,0703	— 0,0661
0,1002	0,9974	— 0,0913	— 0,1013
0,3354	0,9878	— 0,1021	— 0,106
0,5040	0,9820	— 0,114	— 0,118
0,7608	0,9726	— 0,108	— 0,102
1,0190	0,9627	— 0,089	— 0,072
1,8632	0,9329	— 0,011	+ 0,027
4,131	0,8504	+ 0,318	+ 0,354

†) Vergleiche die Bemerkung zu Tabelle VI, S. 124. Die beiden ersten Meßpunkte wurden fortgelassen, da die wahren Werte von E bei diesen offensichtlich gefälscht sind, wie auch aus den Messungen von Noyes und Ellis an der Zelle mit der $AgCl$-Elektrode hervorgeht.

$$^{10}\log \bar{f} - \frac{1}{2} \log \bar{f}_0 + y_0 = \frac{E}{0{,}1183}$$

$$- \left[{}^{10}\log \gamma' - \frac{1}{1 + \frac{M_0 \gamma'}{1000}} - \frac{1}{2} {}^{10}\log \frac{1 - \frac{M_0 \gamma'}{1000}}{1 + \frac{M_0 \gamma'}{1000}} \right]$$

mit

$$y_0 = \frac{E_0^*}{0{,}1183} - {}^{10}\log \frac{M_0}{1000}$$

Hiernach kann die linke Seite aus den Messungen abgeleitet werden. So wurde verfahren. Zur Berechnung des Ausdrucks $^{10}\log \bar{f} - {}^1/_2\, ^{10}\log \bar{f}_0$ selber wurde für y_0 der Wert benutzt, welcher sich auf Grund der Annahme I durch Extrapolation ergab, da für kleine Konzentrationen die obige Formel in die bei der Annahme I gültige Formel übergeht[1]; einmal weil dann die rechten Seiten beider Gleichungen identisch werden und weiter, weil $\log \bar{f}_0$ von höherer Ordnung verschwindet als $\log \bar{f}$, denn das erstere geht proportional mit $(2\gamma)^{3/2}$, das letztere mit $\sqrt{2\gamma}$.

In der Tabelle X sind unter Annahme II die Konzentrationen $1000\bar{c}/M_0$, $\bar{c}_0$ und die in der angegebenen Weise erhaltenen Werte von $^{10}\log f - {}^1/_2 \log f_0$ eingetragen.

Nun wird $^1/_2\, ^{10}\log f_0$ klein neben $^{10}\log f$ sein. So extrapoliert man z. B. aus den in Tabelle V mitgeteilten Zahlen, daß $^{10}\log \bar{f}_0$ bei $\gamma = 4$ für $\bar{\delta} = 10$ nur etwa $-0{,}05$ beträgt, also wäre $^1/_2 \log \bar{f}_0 = -0{,}025$[1]. Man würde also für den letzten Meßpunkt etwa erhalten:

$$^{10}\log \bar{f} = 0{,}318 - 0{,}025 = 0{,}293.$$

Vergleicht man dies mit dem Werte $^{10}\log f = 0{,}381$, wie er auf Grund der Annahme I für den Aktivitätskoeffizienten des H^+-Ions erhalten wurde, so sieht man, daß der Unterschied nicht sehr beträchtlich ist. Er nimmt mit kleiner werdender Konzentration übrigens schnell ab. Man wird also aus Aktivitätsmessungen nichts über die Existenz oder Nichtexistenz von H_3O^+-Ionen ableiten können.

In der Tabelle X haben wir schließlich noch die Werte für $^{10}\log \varphi$ angegeben, wobei die φ die Faktoren sind, mit denen die Konzentration γ

1) Es muß nur die Konstante y_0 anders gedeutet werden.

1) Daß man $\bar{\delta} = 10$ nimmt, ist natürlich im Sinne einer sukzessiven Näherung berechtigt; denn man weiß, daß $\log \bar{f}_0 << \log \bar{f}$, also setzt man zunächst näherungsweise $\log \bar{f}_0 = 0$, stellt fest, welchem $\bar{\delta}$ dann $\log \bar{f}$ entsprechen würde (das ist etwa $\bar{\delta} = 10$) und sieht nun zu, welchen Wert $\frac{1}{2} \log \bar{f}_0$ bei $\bar{\delta} = 10$ besitzt.

wasserfreier HCl in Mol pro Liter multipliziert werden muß, damit gilt[1]):

$$E = E_0 - 0{,}1183\,{}^{10}\log\gamma\varphi.$$

§ 12. Gemische von Salzsäure mit Alkalichloriden (Neutralsalzwirkung).

Im folgenden handelt es sich um Aktivitätsmessungen von Salzsäure in Lösungen, welche Chloride der Alkalimetalle enthalten. Es soll an ihnen gezeigt werden, daß das Verhalten solcher Gemische durch unsere Theorie erklärt und aus dem Verhalten der reinen Bestandteile abgeleitet werden kann.

Über den Einfluß von Neutralsalzen auf die Aktivität von Säuren sind eine große Anzahl von Messungen ausgeführt worden. Wir wählen von diesen diejenigen aus, welche mit Anordnungen vorgenommen wurden, bei denen kein Diffusionspotential auftritt. Das sind einmal Messungen von Harned[2]) an Zellen des Typus

$$H_2 \,|\, \underset{\gamma}{HCl} + \underset{\bar\gamma}{MeCl} \,|\, HgClHg$$

(Me ein Alkalimetallion),

bei welchen die Konzentration γ der Salzsäure konstant gleich 0,1 gehalten, und die Konzentration $\bar\gamma$ des Salzes innerhalb der Grenzen $\bar\gamma = 0$ bis etwa $\bar\gamma = 4$ variiert wurde; und weiter Messungen von Loomis, Essex und Meachem[3]) an einer Zelle vom gleichen Typus, bei welchen das zugesetzte Alkalisalz KCl war, und bei konstant gehaltener Gesamtkonzentration $\gamma' + \bar\gamma' = 0{,}1$ das Verhältnis der Konzentration der Salzsäure zu der des KCl variiert wurde[4]).

Diese Messungen liefern nur das geometrische Mittel der Aktivitätskoeffizienten von H- und Cl-Ionen. Es sind auch schon oft unter Benutzung von Konzentrationszellen mit Diffusionspotential sowohl in reinen Lösungen als in Gemischen Messungen ausgeführt worden, um die Einzelaktivitätskoeffizienten der Ionen zu bestimmen. An Gemischen von Salzsäure mit Alkalichloriden geschah dies insbesondere von Harned[2]), der eine eingehende Untersuchung angestellt hat, um diese Einzelbestimmung zu ermöglichen. Es ist natürlich von großer Wichtigkeit, hier Genaueres festzustellen; wegen der Unsicherheit bei der Eliminierung des Diffusionspotentials sind aber seine Resultate in dieser Beziehung wohl nicht ganz einwandfrei. Wir werden deshalb nachher diesen Punkt nur kurz streifen und hauptsächlich diejenigen Messungen behandeln, bei welchen kein Diffusionspotential vorkommt.

Dabei wollen wir darauf verzichten, mit den rationellen Aktivitätskoeffizienten f zu rechnen: einmal weil die Umrechnung der γ-Konzentrationen in die Molenbrüche nicht vorgenommen werden kann, da die Dichten der Gemische unbekannt sind. Dann zeigt sich aber auch bei den einfachen Salzen (wie man den dort mitgeteilten Zahlen entnimmt), daß die φ selbst bei höheren Konzentrationen nicht sehr von den f abweichen. Wir werden deshalb im Folgenden einfach die φ mit den f identifizieren. Weiter werden wir auch absehen von der Möglichkeit der Existenz der H_3O^+-Ionen, da sich bei der Diskussion der Messungen an der Salzsäure ergab, daß ihr Einfluß von verhältnismäßig geringfügigem Betrage ist.

a) Messungen bei konstanter HCl-Konzentration $\gamma = 0{,}1$.

Wir berechnen zunächst aus den Messungen von Harned den Mittelwert

$$\varphi_{HCl} = \sqrt{\varphi_H \varphi_{Cl}}$$

der Aktivitätskoeffizienten φ_H, φ_{Cl} des H- bzw. Cl-Ions im Gemisch $HCl + MeCl$. Sei γ die Konzentration des HCl, $\bar\gamma$ die des Alkalichlorids $MeCl$ in Mol pro Liter, dann gilt für das Potential der Zelle bei 25° C:

$$E = E_0 + 0{,}05915\,{}^{10}\log\gamma(\gamma + \bar\gamma)\varphi_H\varphi_{Cl},$$

da γ die Konzentration der H-Ionen und $\gamma + \bar\gamma$ die der Cl-Ionen ist. Hieraus kann der Ausdruck

$$\begin{aligned} {}^{10}\log\varphi_{HCl} + \frac{E_0}{0{,}1183} - \frac{1}{2}\,{}^{10}\log\varphi_H\varphi_{Cl} + \frac{E_0}{0{,}1183} \\ = \frac{E}{0{,}1183} - \frac{1}{2}\,{}^{10}\log\gamma(\gamma + \bar\gamma) \end{aligned} \qquad (114)$$

in Abhängigkeit von $\bar\gamma$ und γ bestimmt werden. Harned hielt $\gamma = 0{,}1$ konstant und variierte $\bar\gamma$; aus seinen Messungen bekommen wir also die Abhängigkeit von ${}^{10}\log\varphi_{HCl}$ von der Salzkonzentration $\bar\gamma$ bei konstanter Säurekonzentration $\gamma = 0{,}1$.

Die zunächst unbekannte Konstante E_0 kann bestimmt werden unter Heranziehung der im vorigen Paragraphen behandelten Messungen von Ellis; denn für $\gamma = 0{,}1$, $\bar\gamma = 0$ haben

---

1) Ist die Annahme I richtig, dann ist φ als stöchiometrischer Aktivitätskoeffizient des H^+-Ions, ist die Annahme II richtig, dann ist φ als „apparenter" Aktivitätskoeffizient des H_3O^+-Ions (bezogen auf Konzentration in Mol pro Liter) im Sinne Bjerrums zu deuten.

2) H. S. Harned, Journ. Americ. Chem. Soc. **42**, 1808, 1920; vgl. die dort zitierten früheren Arbeiten desselben Autors.

3) W. E. Loomis, J. L. Essex und M. R. Meachem, ibid. **39**, 1133, 1917.

4) Dieselben Messungen sind auch ausgeführt von Ming Chow, ebenda **42**, 497, 1920, auf deren Diskussion wir jedoch verzichten wollen.

sowohl Harned wie Ellis das Potential der Zelle gemessen. Aus den Messungen von Ellis berechneten wir (siehe Tabelle X)

$$({}^{10}\log \varphi_{HCl})_{\gamma=0{,}1,\ \bar{\gamma}=0} = -0{,}1013;$$

aus dem von Harned gemessenen $E_{\gamma=0{,}1,\ \bar{\gamma}=0}$ bestimmt sich also die Konstante E_0 in (114) und damit kann ${}^{10}\log \varphi_{HCl}$ selber berechnet werden [1].

Tabelle XI.

$HCl(\gamma=0{,}1)+KCl(\bar{\gamma})$. $2(\gamma+\bar{\gamma})=I$. $T=298$.

$\bar{\gamma}$	I	$\sqrt{I}$	E	${}^{10}\log \varphi_{HCl}$
0.0000	0,2000	0,447	— 0,39898	— 0,1013 (Ellis)
0.2000	0,6000	0,775	— 0,37424	— 0,1303
			— 0,37421	— 0,1300
0,5000	1,2000	1,095	— 0,35736	— 0,1381
1,0000	2,2000	1,483	— 0,34029	— 0,1248
			— 0,34032	— 0,1267
2.0000	4,2000	2,050	— 0,31618	— 0,0620
			— 0,31624	— 0,0626
3.0000	6,2000	2,490	— 0,2963	+ 0,0209
			— 0,2965	+ 0,0197

Die folgenden Tabellen XI, XII, XIII geben eine Übersicht über die Resultate für *KCl*, *NaCl*, *LiCl* als zugesetztes Salz. Die erste Spalte enthält jeweils die Konzentration $\bar{\gamma}$ des zugesetzten Salzes, die zweite und dritte Spalte die ionale Konzentration $I=2(\gamma+\bar{\gamma})$ der Lösung, bzw. die Wurzel aus dieser Größe (siehe weiter unten). Die vierte Spalte enthält die gemessenen Werte für das Potential der Zelle bei 25° C, und die fünfte Spalte die in der oben angegebenen Weise berechneten Werte von ${}^{10}\log \varphi_{HCl}$.

Tabelle XII.

$HCl(\gamma=0{,}1)+NaCl(\bar{\gamma})$. $2(\gamma+\bar{\gamma})=I$. $T=298$.

$\bar{\gamma}$	I	$\sqrt{I}$	E	${}^{10}\log \varphi_{HCl}$
0.1000	0,4000	0,633	— 0,38298	— 0,1173
0,2000	0,6000	0,775	— 0,37379	— 0,1270
0,3600	0,9200	0,960	— 0,36243	— 0,1233
0,5000	1,2000	1,096	— 0,35587	— 0,1254
0,6000	1,4000	1,183	— 0,35142	— 0,1215
0,9000	2,0000	1,414	— 0,34044	— 0,1061
1,0000	2,2000	1,484	— 0,33716	— 0,0992
1,2000	2,6000	1,613	— 0,33119	— 0,0847
1,8000	3,8000	1,950	— 0,31521	— 0,0319
1,985	4,170	2,041	— 0,31079	— 0,0148
2,000	4,200	2,048	— 0,31021	— 0,0116
2,565	5,330	2,307	— 0,29696	+ 0,0481
3,000	6,200	2,490	— 0,28688	+ 0,1013
3,452	7,110	2,667	— 0,27709	+ 0,1564

1) Man könnte auch direkt den Wert von E_0 nach Ellis (entsprechend dem dort angegebenen Werte von γ_0) einsetzen, da es sich um dieselbe Zelle handelt. Indessen weisen die von Ellis und Harned angegebenen Werte von E bei $\gamma=0{,}1$, $\bar{\gamma}=0$ eine Differenz von 0,00086 Volt auf, so daß es sicherer erscheint, so zu verfahren wie oben angegeben.

Tabelle XIII.

$HCl(\gamma=0{,}1)+LiCl(\bar{\gamma})$. $2(\gamma+\bar{\gamma})=I$. $T=298$.

$\bar{\gamma}$	I	$\sqrt{I}$	E	${}^{10}\log \varphi_{HCl}$
0,4165	1,0330	1,016	— 0,35867	— 0,1153
0,8342	1,8684	1,368	— 0,33919	— 0,0808
1,668	2,536	1,881	— 0,31196	+ 0,0108
2,503	5,206	2,283	— 0,28795	+ 0,1209
3,336	6,872	2,660	— 0,26485	+ 0,2650
4,171	8,542	2,922	— 0,24154	+ 0,4155

Außerdem sind in Fig. 12 die Werte von ${}^{10}\log \varphi_{HCl}$ für die verschiedenen zugesetzten Salze als Funktion von

$$I=\sqrt{2(\gamma+\bar{\gamma})}, \quad (\gamma=0{,}1)$$

aufgetragen; man findet in der Figur noch die Kurve für die reine HCl ($\bar{\gamma}=0$). Zum Vergleich ersieht man weiter aus Fig. 13 den Verlauf von ${}^{10}\log \varphi$ für die reinen Salze *NaCl*, *LiCl*, bzw. nochmals für die reine *HCl*.

Man stellt zunächst qualitativ folgendes fest: Bei kleineren Konzentrationen wird der Aktivitätskoeffizient durch Zusatz von Neutralsalz erniedrigt, bei größeren Konzentrationen sehr beträchtlich erhöht, und zwar letzteres um so mehr, je stärker der Aktivitätskoeffizient des reinen Salzes selber mit der Konzentration anwächst. Was das *KCl* anbetrifft, so wurde ja bemerkt, daß sein Aktivitätskoeffizient bei höheren Konzentrationen schwächer anwächst als der des *NaCl*. Auffällig erscheint, daß der Aktivitätskoeffizient φ_{HCl} in *LiCl* bei gleicher ionaler Konzentration größer werden soll (siehe die beiden letzten Meßpunkte) als derjenige der reinen *HCl*, obwohl das reine *LiCl* selber einen kleineren Aktivitätskoeffizienten wie die reine *HCl* hat.

Bekanntlich hat Lewis [1] einen allgemeinen Satz aufgestellt, den er die „Hypothese von den unabhängigen Aktivitätskoeffizienten der Ionen" nennt, welcher lautet: „In verdünnten Elektrolytlösungen hängt der Aktivitätskoeffizient eines Ions nur von der gesamten Ionenstärke der Lösung ab." Dabei versteht er unter der Ionenstärke der Lösung den Ausdruck

$$\frac{1}{2}\sum \gamma_i' z_i^2,$$

also (bis auf den Unterschied von γ_i und γ_i', der bei kleineren Konzentrationen bedeutungslos wird) die Hälfte der von uns eingeführten ionalen Konzentration

$$I=\sum \gamma_i z_i^2$$

1) G. N. Lewis und M. Randall, Journ. Americ. Chem. Soc. **43**, 1112, 1921 und Thermodynamics and the free Energy of Chem. Substances (New York 1923, Mc Graw Hill Book Company).

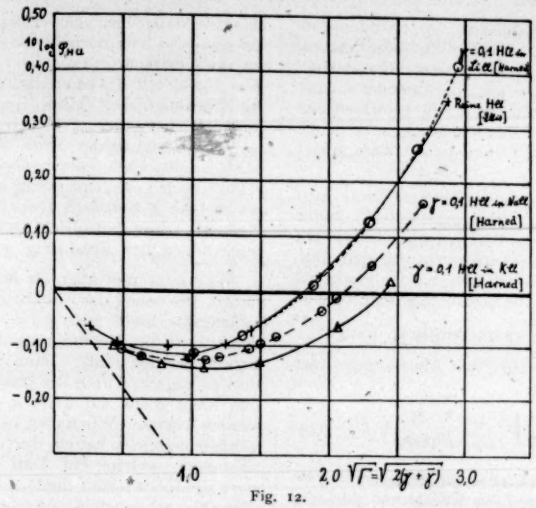


Fig. 12.

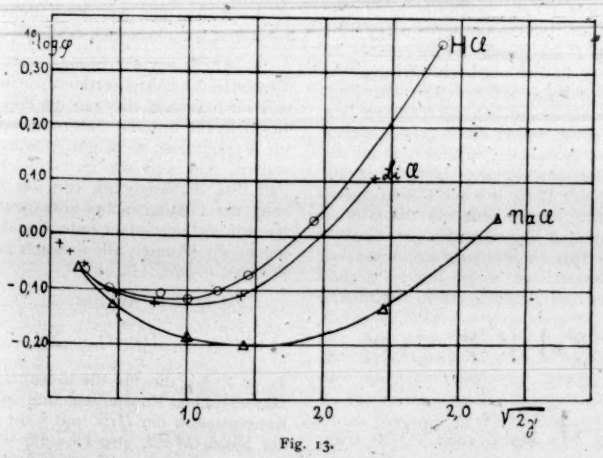


Fig. 13.

der Lösung, so daß im Lewisschen Satze statt Ionenstärke auch ionale Konzentration gesagt werden kann. Lewis will diesen Satz als Grenzgesetz aufgefaßt wissen, d. h. er soll eine um so bessere Annäherung an die Wirklichkeit darstellen, je verdünnter die Lösung ist.

In unserem Falle ist nun

$$\Gamma = 2(\gamma + \bar{\gamma}),$$

da z_i^2 für alle in der Lösung vorhandenen Ionen 1 ist und die Konzentrationen γ_i sind:

$$H: \gamma_H = \gamma,$$
$$Me: \gamma_{Me} = \gamma,$$
$$Cl: \gamma_{Cl} = \gamma + \bar{\gamma}.$$

Wie man aus der Fig. 12 ersieht, ist der Lewissche Satz für höhere ionale Konzentrationen nicht mehr gültig[1]), denn die Aktivitätskoeffizienten φ_{HCl} sind bei gleicher ionaler

1) Man kann sich leicht überzeugen, daß dafür nicht etwa der Unterschied zwischen γ_i' und γ_i verantwortlich gemacht werden kann.

Konzentration verschieden, je nachdem ob *KCl*, *NaCl*, *LiCl* zugesetzt ist oder ob wir reine *HCl* haben. Andererseits aber demonstriert die Figur, wie mit abnehmender ionaler Konzentration die Kurven für die verschiedenen Salze immer näher zusammenrücken, d. h. die Abweichungen vom Lewis schen Satze immer geringer werden.

Daß der Lewis sche Satz, und zwar ganz in dem Sinne als Grenzgesetz aus unserer Theorie folgt, wurde bereits früher festgestellt (III). Die allererste Annäherung für den Aktivitätskoeffizienten eines Ions, welche genügend genau gilt, wenn die ionale Konzentration so klein ist, daß die charakteristische Länge $\frac{1}{\varkappa_0}$ groß genug gegenüber den Abmessungen der Ionen ist, lautet ja:

$$\log f_i = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0 k T}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 k T}\frac{\mathsf{N}}{1000}}\sqrt{\Gamma}; \quad (115)$$

Es ist also in der Grenze für genügend kleine Konzentrationen $\log f_i$ in der Tat nur abhängig von Γ und zwar nimmt es proportional der Wurzel aus dieser Größe ab. Diese Proportionalität mit $\sqrt{\Gamma}$ ist durch Brönsted[1]) an Versuchen über Löslichkeitsbeeinflussung sehr schwer löslicher Salze auf das Beste bestätigt worden, auch im theoretisch berechneten Proportionalitätsfaktor, wie er durch (115) gegeben ist. Die zweite Näherung, welche nur auf die endlichen Ionenabmessungen, nicht aber auf die Änderung der D. K. mit der Konzentration Rücksicht nahm, ergab, wenn alle die Größen a_i, welche ein Maß darstellen für die Annäherungsabstände, bis auf die sich die in der Lösung vorhandenen Ionen einem Ion der Sorte i nähern können, als gleich angesehen werden[2]:

$$\log f_i = -\frac{\varepsilon^2 z_i^2}{2 D_0 k T}\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 k T}\frac{\mathsf{N}}{1000}}\sqrt{\Gamma}\;\frac{1}{1 + a\sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2}{D_0 k T}\frac{\mathsf{N}}{1000}}\sqrt{\Gamma}}; \quad (115a)$$

nur insofern als die a_i für die verschiedenen Ionen voneinander verschieden sind ergeben sich also nach dieser zweiten Näherung Abweichungen vom Lewis schen Satze. (Genau genommen ist noch zu berücksichtigen, daß die a_i von der Zusammensetzung der Lösung abhängen, da sie Mittelwerte für die Annäherungsabstände darstellen.) So erklärt sich, daß der Lewis sche Satz noch bis zu höheren Konzentrationen genauer gilt als das Grenzgesetz. Aus dem Ausdruck (115a) folgt weiter, daß der Aktivitätskoeffizient eines Ions durch Zusatz irgendwelcher anderer Elektrolyte, der ja Γ vergrößert, erniedrigt wird, denn der Zähler wächst in dem Konzentrationsgebiet in welchem (115a) noch genügend gültig ist, bei den Werten welche a praktisch besitzt stärker als der Nenner. Dieses entspricht bei kleineren Konzentrationen der Erfahrung (siehe oben).

Was folgt nun aber für höhere Konzentrationen, bei denen die Einführung der endlichen Ionengröße nicht mehr ausreicht, sondern bei denen noch die Veränderung der D. K. berücksichtigt werden muß? Dann treten die individuellen Eigenschaften der Ionen hervor, welche nun nicht mehr durch die a_i allein gemessen werden können. Wir haben versucht diese individuellen Eigenschaften durch die Größen δ_i zu fassen, welche ein Maß dafür sind, wie stark die Ionensorte i die D. K. vermindert, und müssen nun zusehen, ob dieser Ansatz ausreichend ist, um das Verhalten von konzentrierteren Gemischen zu erklären.

In § 7 haben wir bereits für ein beliebiges Gemisch die Aktivitätskoeffizienten berechnet, und wir brauchen also nur die dort angegebenen Formeln für unseren Fall zu spezialisieren. Um die Verhältnisse nicht gar zu kompliziert zu gestalten, und weil wir im Gemisch über die a_i und ihre Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung nichts aussagen können, wollen wir die vereinfachende Annahme zugrunde legen, wir könnten alle a_i durch ein mittleres a ersetzen.

Sind in dem Ansatz:

$$D = D_0 - \sum \delta_i \gamma_i$$

δ_H, δ_{Cl}, δ_{Me} die für die Ionen H, Cl, Me charakteristischen Konstanten, und ist ferner γ die Konzentration der HCl und $\bar{\gamma}$ die Konzentration des Salzes $MeCl$, also $\Gamma = 2(\gamma + \bar{\gamma})$ die ionale Konzentration der Lösung, dann erhält man unter der Annahme $a_i = a$ aus der allgemeinen Formel (85) bis (85b) für 25° C, wenn man noch

$$a \cdot 0{,}232 \cdot 10^{-8} = A$$

setzt:

$$^{10}\log f_H = (^{10}\log f_H)^0 + (^{10}\log f_H)^* \quad (116)$$

mit

$$(^{10}\log f_H)^0 = -\frac{0{,}354\sqrt{\Gamma}}{1 + A\sqrt{\Gamma}} \quad (116a)$$

und

1) l. c. S. 94.

2) Die Formel, welche gilt, wenn man diese Annahme nicht macht, ist unter (84a) angegeben.

$$
\begin{aligned}
{}^{10}\log f_H{}^* = {} & \frac{0{,}0194\cdot 10^{-8}}{a}\,\frac{\Gamma}{1+A\sqrt{\Gamma}}\left[\delta_H\left(1+\frac{\gamma}{\Gamma}\right)+\delta_{Me}\frac{\bar\gamma}{\Gamma}+\frac{\delta_{Cl}}{2}\right]\\
& -\frac{0{,}00225}{(1+A\sqrt{\Gamma})^2}\,\Gamma^{3/2}\left[\delta_H\frac{\gamma}{\Gamma}+\delta_{Me}\frac{\bar\gamma}{\Gamma}+\frac{\delta_{Cl}}{2}\right]\\
& +\frac{0{,}000246}{a}\cdot 10^{-8}\left[\frac{3}{4}\,\frac{1}{1+A\sqrt{\Gamma}}+\frac{1}{4}\,\frac{1}{(1+A\sqrt{\Gamma})^2}\right]\Gamma^{2}\left[\delta_H\frac{\gamma}{\Gamma}+\delta_{Me}\frac{\bar\gamma}{\Gamma}+\frac{\delta_{Cl}}{2}\right]\\
& \cdot\left[\delta_H\left(2+\frac{\gamma}{\Gamma}\right)+\delta_{Me}\frac{\bar\gamma}{\Gamma}+\frac{\delta_{Cl}}{2}\right];
\end{aligned}
\tag{116b}
$$

ferner wird

$$
{}^{10}\log f_{Cl} = ({}^{10}\log f_{Cl}{}^0 + ({}^{10}\log f_{Cl})^* \tag{117}
$$

mit

$$
({}^{10}\log f_{Cl}{}^0 = {}^{10}\log f_H{}^0 = -\frac{0{,}354\sqrt{\Gamma}}{1+A\sqrt{\Gamma}} \tag{117a}
$$

und

$$
\begin{aligned}
({}^{10}\log f_{Cl})^* = {} & \frac{0{,}0194\cdot 10^{-8}}{a}\,\frac{\Gamma}{1+A\sqrt{\Gamma}}\left[\delta_H\frac{\gamma}{\Gamma}+\delta_{Me}\frac{\bar\gamma}{\Gamma}+\frac{3}{2}\,\delta_{Cl}\right]\\
& -\frac{0{,}00225}{(1+A\sqrt{\Gamma})^2}\,\Gamma^{3/2}\left[\delta_H\frac{\gamma}{\Gamma}+\delta_{Me}\frac{\bar\gamma}{\Gamma}+\frac{\delta_{Cl}}{2}\right]\\
& +\frac{0{,}000246}{a}\cdot 10^{-8}\left[\frac{3}{4}\,\frac{1}{1+A\sqrt{\Gamma}}+\frac{1}{4}\,\frac{1}{(1+A\sqrt{\Gamma})^2}\right]\Gamma^{2}\left[\delta_H\frac{\gamma}{\Gamma}+\delta_{Me}\frac{\bar\gamma}{\Gamma}+\frac{\delta_{Cl}}{2}\right]\\
& \cdot\left[\delta_H\frac{\gamma}{\Gamma}+\delta_{Me}\frac{\bar\gamma}{\Gamma}+\frac{5}{2}\,\delta_{Cl}\right].
\end{aligned}
\tag{117b}
$$

Schließlich ist

$$
{}^{10}\log f_{HCl} = ({}^{10}\log f_{HCl}{}^0 + ({}^{10}\log f_{HCl})^* \tag{118}
$$

mit

$$
({}^{10}\log f_{HCl}{}^0 = {}^{10}\log f_H{}^0 + ({}^{10}\log f_{Cl}{}^0 = -\frac{0{,}354\sqrt{\Gamma}}{1+A\sqrt{\Gamma}} \tag{118a}
$$

und

$$
({}^{10}\log f_{HCl})^* = \frac{1}{2}\,[({}^{10}\log f_H{}^* + ({}^{10}\log f_{Cl})^*] \tag{118b}
$$

Den Ausdruck für $({}^{10}\log f_{Me})^*$ schreiben wir nicht besonders hin; man erhält ihn, wie ohne weiteres klar ist, wenn man in (116b) die Größen δ_H und δ_{Me}, sowie γ und $\bar\gamma$ miteinander vertauscht. Für $({}^{10}\log f_{Me})^0$ gilt natürlich infolge unserer Annahme gleicher a_i:

$$
({}^{10}\log f_{Me})^0 = ({}^{10}\log f_H)^0 = ({}^{10}\log f_{Cl})^0.
$$

Während also der erste Anteil $({}^{10}\log f_i)^0$ mit zunehmendem Γ abnimmt und zwar wie

$$
\frac{\sqrt{\Gamma}}{1+A\sqrt{\Gamma}}\,^{1}),
$$

was bei kleineren Konzentrationen die Abnahme der Aktivitätskoeffizienten der Ionen bedingt, wächst der zweite Anteil $({}^{10}\log f_i)^*$ mit zunehmendem Γ und zwar in erster Näherung Γ proportional, und dieses Anwachsen überwiegt um so mehr, je größer Γ wird. Die Stärke des Anwachsens für die verschiedenen Ionen hängt dabei in komplizierterer Weise von den die Ionen charakterisierenden Größen und der Zusammensetzung des Gemisches (d. h. γ, $\bar\gamma$) ab.

Die Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen in der reinen Säure bzw. im reinen Salz erhält man aus den oben angegebenen allgemeinen Ausdrücken, indem man darin $\bar\gamma$ bzw. $\gamma = 0$ setzt. Man entnimmt dann aus diesen Ausdrücken, daß das Anwachsen des Aktivitätskoeffizienten eines Ions von den δ Werten beider Ionen abhängt, daß aber der Aktivitätskoeffizient desjenigen Ions stärker anwächst, welches den größeren δ-Wert besitzt. So wird z. B. für die reine Säure der maßgebende Faktor für das Anwachsen im ersten Gliede des Ausdrucks (116b) für $({}^{10}\log f_H)^*$ $(\frac{3}{2}\delta_H + \frac{1}{2}\delta_{Cl})$; während der entsprechende Faktor im ersten Gliede von (117b) für $({}^{10}\log f_{Cl})^*$ $(\frac{3}{2}\delta_{Cl} + \frac{1}{2}\delta_H)$ wird.

Die Tatsache, daß im Aktivitätskoeffizienten des Ions 1 der Wert δ_1 des Ions selber mit dem Faktor 3/2, der Wert δ_2 des anderen Ions 2 hingegen nur mit dem Faktor $^1/_2$ auftritt, kann man folgendermaßen veranschaulichen. Der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten ist ein Maß für die elektrische Arbeit, die man leisten muß um ein Ion aus einer un-

1) Bei höheren Werten von Γ wird auch der Absolutwert dieses Ausdruckes abnehmen.

endlich verdünnten Lösung in die Lösung endlicher Konzentration überzuführen. Der Anteil dieser Arbeit, welcher von der Veränderung der D. K. herrührt und $(^{10}\log f_1)^*$ liefert, kann als aus zwei Teilen bestehend angesehen werden: Einmal muß man zur Überführung eines Mols des Ions 1 in die Lösung Arbeit leisten, da deren D. K. vermindert ist; dem entspricht in erster Näherung für $(^{10}\log f_1)^*$ ein Glied

$$\frac{1}{kT}\frac{\varepsilon^2}{2D_0^2 a}\cdot\frac{\delta_1+\delta_2}{2}\,2\gamma,$$

da die D. K. um

$$\frac{\delta_1+\delta_2}{2}\,2\gamma$$

vermindert ist. Außerdem muß man aber noch Arbeit leisten, weil durch die Überführung des Ions 1 die D. K. weiter vermindert wird, und dieses eine Vermehrung der Energie der schon in der Lösung vorhandenen Ionen bedeutet, welche um so größer ist, je stärker das überführte Ion die D. K. vermindert. Dem entspricht in erster Näherung für $(^{10}\log f_1)^*$ ein Glied

$$\frac{1}{kT}\frac{\varepsilon^2}{2D_0^2 a}\,\delta_1\cdot 2\gamma$$

da die D. K. bei der Überführung eines Mols der Ionensorte 1 um δ_1 vermindert wird und sich in der Lösung 2γ Mole Ionen befinden. Die Summe dieser beiden Glieder ergibt also für $(^{10}\log f_1)^*$ ein Glied mit dem Faktor $\frac{3}{2}\delta_1+\frac{1}{2}\delta_2$ und entsprechend ergibt sich für $(^{10}\log f_2)^*$ der Faktor $\frac{3}{2}\delta_2+\frac{1}{2}\delta_1$.

Von besonderem Interesse ist es, den Grenzfall verschwindender Säurekonzentration in einer Lösung endlicher Salzkonzentration zu betrachten, der sich aus den allgemeinen Formeln ergibt, wenn man darin $\gamma=0$ setzt. Für diesen Fall gilt für den Aktivitätskoeffizienten des H-Ions folgendes: Der erste Anteil $(^{10}\log f_H)^0$ ist derselbe, wie er bei gleicher ionaler Konzentration in der reinen Säure wäre (wenigstens sofern alle a als gleich angesehen werden können) und zwar ist er durch den Ausdruck $-\frac{\sqrt{\Gamma}}{1+A\sqrt{\Gamma}}$ bestimmt.

Der zweite Anteil $(^{10}\log f_H)^*$ wächst mit zunehmender Salzkonzentration; für sein Anwachsen ist einmal das δ_H maßgebend und daher erklärt sich die starke Wirkung der Neutralsalze gerade auf die Aktivität des H-Ions, da dieses durch einen besonders hohen Wert von δ_H ausgezeichnet ist; weiter ist das Anwachsen um so größer, je größer das δ des zugesetzten Salzes ist. Dann betrachtet man den ersten Summanden[1]) in dem Ausdruck (116 b) für $(^{10}\log f_H)^*$, so wird der für das Anwachsen maßgebende Faktor bei verschwindender HCl-Konzentration ($\gamma=0$):

$$[\delta_H+\tfrac{1}{2}\delta_{Me}+\tfrac{1}{2}\delta_{Cl}],$$

während andererseits das Anwachsen von $(^{10}\log f_{MeCl})^*$ im reinen Salz durch den Faktor

$$[\delta_{Me}+\delta_{Cl}]$$

gegeben ist. Die Aktivitätskoeffizienten des Me- und Cl-Ions sind natürlich bei verschwindender Säurekonzentration dieselben wie im reinen Salz.

Die Hydratationstheorie in ihrer bisher üblichen Fassung (Bindung von Wasser durch die Ionen) ist nicht imstande, zu erklären, warum (in unserer Darstellung) der Aktivitätskoeffizient des H-Ions (und damit auch der HCl) in einer Neutralsalzlösung bei verschwindender Säurekonzentration größer wird als der Aktivitätskoeffizient des reinen Salzes, wie das hier im Faktor

$$[\delta_H+\tfrac{1}{2}\delta_{Me}+\tfrac{1}{2}\delta_{Cl}]$$

zum Ausdruck kommt. Denn sie macht für das Anwachsen des Aktivitätskoeffizienten eine Konzentrationsverminderung des Wassers verantwortlich, die natürlich im Falle verschwindender Säurekonzentration lediglich von der Stärke der Hydratation der Ionen des Salzes und der Salzsäurekonzentration abhängen kann. Es könnte also die Konzentration des H-Ions (oder der HCl) nicht stärker vermehrt werden, als dies auch für die Ionen des Salzes in der reinen Salzlösung der Fall ist und es muß deshalb von jenem Standpunkte aus unverständlich bleiben, warum der Aktivitätskoeffizient des H-Ions mit zunehmender Salzkonzentration stärker anwächst als der des Salzes selber[2]). Hier ergibt sich anschaulich die Erklärung ganz in derselben Weise wie dies oben für die Einzelaktivitätskoeffizienten des reinen Salzes auseinandergesetzt wurde. Einmal hat man bei der Überführung des H-Ions aus unendlich verdünnter Lösung in die Salzlösung endlicher Konzentration Arbeit zu leisten, weil die D. K. der Lösung geringer ist; dem entspricht in dem obigen Faktor der Anteil

$$\tfrac{1}{2}\delta_{Me}+\tfrac{1}{2}\delta_{Cl}.$$

Außerdem aber wird an den in der Lösung vor-

1) Die Behauptung gilt auch, wenn man die folgenden Glieder mit berücksichtigt.

2) Man kann allerdings im Sinne von Bjerrum noch die verminderte Aktivität des Wassers für die Vermehrung der Aktivität des H-ions verantwortlich machen (vgl. (28)), indem die Konzentrationsverminderung des freien Wassers einmal als Verminderung der Konzentration des H-ions und zweitens infolge des Gleichgewichts zwischen hydratisierten und unhydratisierten Ionen in den Ausdruck für das Potential der H-elektrode eingeht. Indes muß man alsdann außerordentlich hohe Hydrationszahlen für das H-ion annehmen.

handenen Ionen Arbeit geleistet, weil die Überführung des H-Ions die D. K. vermindert; dem entspricht in dem obigen Faktor der Anteil δ_H. Wenn δ_H größer als $\frac{1}{2}(\delta_{Me} + \delta_{Cl})$ ist, so wächst also der Aktivitätskoeffizient des H-Ions in der Salzlösung und mithin auch wie man leicht feststellt, der der HCl mit der Konzentration stärker an als der des Salzes.

Analoge Betrachtungen gelten im Falle verschwindender Salzkonzentration für den Aktivitätskoeffizienten des Me-Ions in Säure endlicher Konzentration.

Wir haben nun die sich nach den Formeln (116) bis (118b) ergebenden Einzelaktivitätskoeffizienten der Ionen H, Cl und ihren Mittelwert zahlenmäßig berechnet[1]) unter der Annahme eines mittleren Radius

$$a = 2{,}5 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad (A = 0{,}58);$$

ferner nahmen wir an

$$\delta_H = 17, \quad \delta_{Me} = 6, \quad \delta_{Cl} = 3,$$

indem wir davon ausgingen, daß bei KCl die Werte beider Ionen gleichgesetzt wurden und etwa $\delta_{KCl} = 3$ ist. Mit den angegebenen Werten für die δ_i wird dann $\delta_{HCl} = 10$, $\delta_{MeCl} = 4{,}5$, so wie es früher für HCl und $NaCl$ annähernd bestimmt wurde. Der Radius $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ liegt näher an dem Werte $a_{NaCl} = 2{,}35 \cdot 10^{-8}$ als an dem Werte $a_{HCl} = 3{,}23 \cdot 10^{-8}$, und zwar wurde er deshalb näher an dem Werte a_{NaCl} gewählt, weil die $NaCl$-Konzentration die der HCl bei den Messungen von Harned überwiegt. Wir werden also erwarten, daß das Resultat der Berechnung den Verlauf von $^{10}\log f_{HCl}$ bei Zusatz von $NaCl$ angenähert wiedergibt. Wir bemerken jedoch, daß der Wert für a einigermaßen willkürlich gewählt und nicht etwa so bestimmt wurde, daß er für das Gemisch die beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung ergibt.

Die folgende Tabelle XIV, sowie die Fig. 14 geben zunächst eine Übersicht über die mit diesen Konstanten berechneten Werte der $^{10}\log f_i$ der einzelnen Ionen in der reinen Säure, bzw. im reinen Salz, sowie über ihre Mittelwerte als Funktion von $\sqrt{2\gamma}$. Zum Vergleich sind die Werte von $^{10}\log f_{HCl}$ und $^{10}\log f_{NaCl}$ eingetragen (in der Figur als gestrichelte Kurven), wie sie früher aus den Messungen von Ellis, bzw. Allmand und Polack abgeleitet wurden. Man sieht, daß bei HCl die beobachtete Kurve für höhere Konzentrationen[2]) etwas unter der berechneten liegt entsprechend dem für HCl zu klein angenommenen Werte von a, während beim $NaCl$ das Umgekehrte der Fall ist entsprechend dem für $NaCl$ zu groß angenommenen Werte von a.

Die Tabelle XV, sowie die Fig. 15 gibt weiter das Resultat für die berechneten Werte von $^{10}\log f_H$, $^{10}\log f_{Cl}$, sowie $^{10}\log f_{HCl}$ im Gemisch als Funktion von

$$\sqrt{\Gamma} = \sqrt{2(\gamma + \gamma)}$$

bei $\gamma = 0{,}1$. Ferner sind die aus den Messungen von Harned abgeleiteten Werte für $^{10}\log \varphi_{HCl}$ im Gemisch

$$HCl\,(\gamma = 0{,}1) + NaCl\,(\gamma)$$

angegeben und in der Figur als gestrichelte Kurve eingezeichnet.

Man sieht, daß der Verlauf der berechneten Kurve $^{10}\log f_{HCl}$ der beobachteten $^{10}\log \varphi_{HCl}$ durchaus entspricht mit ungefähr demselben Genauigkeitsgrad, wie das für die mit dem nicht ganz richtigen Radius berechneten Aktivitätskoeffizienten von reinem $NaCl$ und reiner HCl der Fall ist. Mehr wird man keinesfalls erwarten. Einmal überhaupt der ganzen vereinfachenden Ansätze wegen, welche wir der Rechnung zugrunde gelegt haben, dann wegen der Annahme eines mittleren, noch dazu einigermaßen willkürlich gewählten Radius, weiter wegen des Unterschieds zwischen f und φ, und schließlich eventuell auch infolge der Nichtberücksichtigung der Hydratation des H^+-Ions zu H_3O^+.

Es bleibt uns nun noch übrig, die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten vom zugefügten Salz zu diskutieren. Aus den angegebenen Formeln geht ohne weiteres hervor, daß (unter Annahme gleicher Radien) ein Salz bei derselben ionalen Konzentration um so stärker die Aktivitätskonstanten f_H und f_{Cl} erhöht, je größer das δ_{Me} ist, d. h. je stärker der Aktivitätskoeffizient des reinen Salzes selber mit der Konzentration anwächst. Das ist verständlich, denn je stärker durch den Zusatz ein und derselben Konzentration verschiedener Salze die D. K. herabgesetzt wird, um so größer muß der Aktivitätskoeffizient aller Ionen werden. (Wenigstens unter Annahme gleicher Radien.) Wie bereits auseinandergesetzt entspricht das der Erfahrung (vgl. Fig. 12). Daß der Aktivitätskoeffizient φ_{HCl} bei hohen Konzentrationen des zugefügten $LiCl$ ein wenig größer sein soll als bei denselben ionalen Konzentrationen in reiner HCl, erscheint auffällig. Es handelt sich aber nur um einen geringen Betrag. Bei allen Vereinfachungen und Vernachlässigungen, die wir eingeführt haben, brauchen wir uns über diese geringe Diskrepanz nicht zu wundern, wenn sie überhaupt reell ist.

1) Auf die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten des Metallions werde hier verzichtet.

2) Für kleine Konzentrationen ergibt bei richtigem δ ein zu klein angenommener Wert von a zu kleine, für höhere Konzentrationen zu große Werte von $^{10}\log f$. Das Umgekehrte gilt für einen zu groß angenommenen Wert von a.

Tabelle XIV.

$\delta_H = 17$, $\delta_{Na} = 6$, $\delta_{Cl} = 3$; $a_i = a = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm.

2γ	$\sqrt{2\gamma}$	$\delta = 0$ $(^{10}\log f)_0$	Reine Säure				Reines Salz			
			$^{10}\log f_H$	$^{10}\log f_{Cl}$	$^{10}\log f_{HCl}$	$^{10}\log f_{HCl}$ beob.†)	$^{10}\log f_{Na}$	$^{10}\log f_{Cl}$	$^{10}\log f_{NaCl}$	$^{10}\log f_{NaCl}$ beob.†)
1,2	1,096	— 0,238	— 0,060	— 0,160	— 0,113	— 0,110	— 0,180	— 0,198	— 0,189	— 0,190
2,2	1,483	— 0,282	+ 0,044	— 0,148	— 0,052	— 0,060	— 0,179	— 0,212	— 0,195	— 0,192
4,2	2,048	— 0,332	+ 0,336	— 0,067	+ 0,135	+ 0,044	— 0,142	— 0,216	— 0,181	— 0,160
6	2,490	— 0,360	+ 0,756	+ 0,062	+ 0,400	+ 0,220	— 0,074	— 0,211	— 0,143	— 0,105
8,2	2,863	— 0,382	—	—	—	+ 0,380	— 0,008	— 0,200	— 0,104	— 0,030
10,2	3,195	— 0,398	—	—	—	—	+ 0,077	— 0,188	— 0,055	+ 0,040

†) Interpolierte Werte.

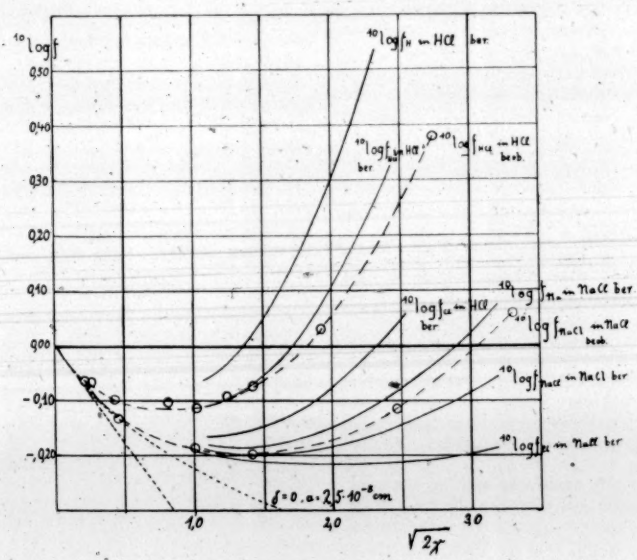


Fig. 14.

Harned[1]) hat auch versucht, die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen im Gemisch in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration und der Natur des zugesetzten Salzes zu ermitteln unter Heranziehung von Messungen an Konzentrationszellen des Typus:

$$H_2 \;|\; \underset{\gamma = 0{,}1}{HCl} \;\|\; \underset{\gamma = 0{,}1}{HCl + MeCl} \;|\; \underset{\bar{\gamma}}{H_2}$$

Indessen scheinen uns seine Resultate nicht sicher genug, um daran bindende Schlüsse knüpfen zu können, eben weil das Diffusionspotential unbekannt ist[2]).

Wir wollen deshalb die Einzelaktivitätskoeffizienten, welche wie man Harneds Angaben entnimmt im allgemeinen qualitativ sich so verhalten wie es nach unserer Theorie zu erwarten ist, nicht im einzelnen im Vergleich mit der etwas unsicheren Erfahrung diskutieren, sondern nur gerade den Punkt herausgreifen, der nach einer Behauptung von Harned als im Widerspruch mit der Theorie stehend erscheinen könnte. Harned glaubt nämlich den Satz aufstellen zu können, daß bei gleicher ionaler Konzentration in dem Gemisch HCl ($\gamma = 0{,}1$)+

1) Harned, l. c. S. 135.

2) Harned setzt das Diffusionspotential bei Zwischenschaltung gesättigter KCl-Lösung gleich Null und berechnet das Potential der obigen Zelle (wobei das Diffusionspotential eliminiert sein soll) aus der Differenz der Potentiale der Zellen $H_2 \mid HCl \mid KCl$ gesättigt $\mid HgClHg$ und $H_2 \mid HCl + MeCl \mid KCl$ gesättigt $\mid HgClHg$.

Tabelle XV.

Gemisch $HCl(\gamma = 0{,}1) + NaCl(\bar{\gamma})$; $\Gamma = 2(0{,}1 + \bar{\gamma})$
$\delta_H = 17$, $\delta_{Na} = 6$, $\delta_{Cl} = 3$; $a_i = a = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm

$\bar{\gamma}$	Γ	$\sqrt{\Gamma}$	$^{10}\log f_H$	$^{10}\log f_{Cl}$	$^{10}\log f_{HCl}$	$^{10}\log \varphi_{HCl}$ beob.*)
0,5	1,2	1,096	— 0,097	— 0,187	— 0,142	— 0,1254
1,0	2,2	1,483	— 0,051	— 0,207	— 0,129	— 0,0992
2,0	4,2	2,048	+ 0,099	— 0,200	— 0,051	— 0,0116
3,0	6,2	2,490	+ 0,205	— 0,165	+ 0,065	+ 0,1013

*) Vergleiche Tabelle XII.

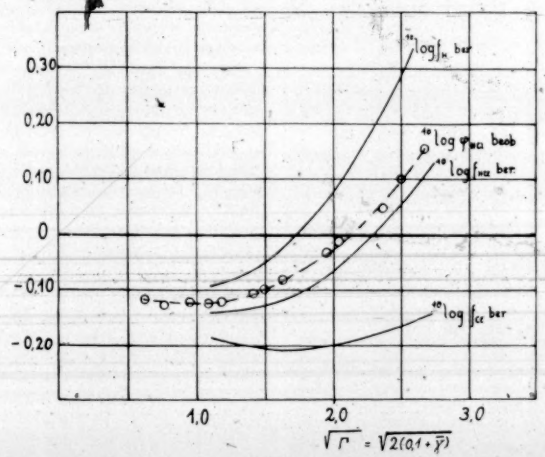


Fig. 15.

$MeCl(\bar{\gamma})$ der Aktivitätskoeffizient des Cl-Ions sehr angenähert derselbe sei, gleichgültig ob das Me-Ion K, Na oder Li ist; für die übrigen Ionen hingegen soll der entsprechende Satz nicht gelten. Sieht man diese Behauptung als richtig an, so wird man mit Harned annehmen müssen, daß dieser Satz auch für die Aktivitätskoeffizienten des Cl-Ions in den reinen Salzlösungen gilt. Beides ist mit unserer Theorie unvereinbar. Hiernach ist vielmehr sowohl in den reinen Lösungen wie im Gemisch $^{10}\log f_{Cl}$ abhängig von den δ-Werten der sonst noch anwesenden Ionen, wie das z. B. beim reinen Salz in dem Faktor

$$\left[\frac{3}{2}\delta_{Cl} + \frac{1}{2}\delta_{Me}\right]$$

des ersten Summanden von $(^{10}\log f_{Cl})^*$ zum Ausdruck kommt[1]). Hingegen läßt sich nach unserer Theorie wie bereits erwähnt der Satz aussprechen, daß im Gemisch in der Grenze für verschwindende Säurekonzentration die Aktivitätskoeffizienten der Ionen des zugefügten Salzes dieselben wie im reinen Salze sind, während der Aktivitätskoeffizient des H-Ions vom zugefügten Salze abhängt. Wir halten die Harnedsche Aussage über $^{10}\log f_{Cl}$ aus den oben erwähnten Gründen für nicht so sicher, um daraus einen Widerspruch mit der Theorie ableiten zu können. Im übrigen gilt auch der Satz von Harned nicht genau für die Werte von $^{10}\log \varphi_{Cl}$, die man aus seinen Messungen ableitet. Dies mag aus folgendem ersehen werden.

Ist E_1 das Potential der Zelle

$$H_2 \mid HCl \mid HgClHg,$$
$$\gamma$$

so gilt für dieses

$$E_1 = E_0 + 0{,}0591_5\, ^{10}\log \{\gamma^2 \varphi_H[S] \cdot \varphi_{Cl}[S]\}, \quad (119)$$

[1]) Allerdings soll er weniger vom Salz abhängen als der Aktivitätskoeffizient des Metallions, denn für letzteren ist der Faktor $[\frac{3}{2}\delta_{Me} + \frac{1}{2}\delta_{Cl}]$ maßgebend.

wobei das in eckige Klammern gesetzte S andeuten soll, daß die Werte von φ_H und φ_{Cl} in reiner Säure gemeint sind. Ist weiter E_2 das Potential der Zelle

$$H_2 \,|\, \underset{\gamma}{HCl} + \underset{\bar{\gamma}}{MeCl} \,|\, HgClHg,$$

so gilt

$$E_2 = E_0 + 0{,}0591_5 \,{}^{10}\log \frac{\gamma(\gamma+\bar{\gamma})\varphi_H[G]}{\varphi_{Cl}[G]}, \qquad (120)$$

wobei das in eckige Klammern gesetzte G andeuten soll, daß φ_H und φ_{Cl} im Gemisch gemeint sind. Ist die Konzentration γ der Säure in beiden Zellen dieselbe, so folgt durch Subtraktion:

$$E_2 - E_1 = 0{,}0591_5 \,{}^{10}\log \left| \frac{\gamma+\bar{\gamma}}{\gamma} \cdot \frac{\varphi_H[G]\varphi_{Cl}[G]}{\varphi_H[S]\cdot\varphi_{Cl}[S]} \right|; \qquad (121)$$

ist schließlich E_3 das Potential der Konzentrationszelle

$$H_2 \,|\, HCl \,|\, HCl + MeCl \,|\, H_2,$$

in welcher links und rechts die HCl-Konzentration dieselbe ist, so gilt für dieses angenähert (bei Elimination des Diffusionspotentials[1]):

$$E_3 \sim 0{,}0591_5 \,{}^{10}\log \frac{\varphi_H[S]}{\varphi_H[G]}$$

Durch Addition zu (121) folgt bei gleichem γ:

$$E_2 - E_1 + E_3 \sim 0{,}0591_5 \,{}^{10}\log \left| \frac{\varphi_{Cl}[G]}{\varphi_{Cl}[S]} \cdot \frac{\gamma+\bar{\gamma}}{\gamma} \right|$$

und daraus kann, wenn für gleiche γ die drei Potentiale E_1, E_2, E_3 gemessen sind, $\varphi_{Cl}[G]$ bis auf die additive Konstante $\varphi_{Cl}[S]$ angenähert bestimmt werden[2]). Die Werte der drei Potentiale sind für verschiedene $\bar{\gamma}$ bei gleichem γ ($\gamma = 0{,}1$) von Harned gemessen[3]). Wir haben so die Werte von $\varphi_{Cl}[G]$ berechnet unter der Annahme, daß für $\gamma = 0{,}1$

$${}^{10}\log \varphi_{Cl}[S] = -0{,}115$$

gesetzt werden könne[4]); so ergaben sich für die verschiedenen Gemische die in der Tabelle XVI eingetragenen Werte für ${}^{10}\log \varphi[G]$ ($\gamma = 0{,}1$).

1) Vgl. Anm. 2, S. 142.

2) Will man $\varphi_{Cl}[G]$ nicht auf $\varphi_{Cl}[S]$ beziehen, so braucht man das Potential E_1, wie leicht ersichtlich gar nicht; wir haben vorgezogen so wie hier zu verfahren, um den Vergleich mit Harneds Angaben zu erleichtern.

3) Bei Harned sind E_1, E_2, E_3 bezeichnet mit $-E_0$ (1) bzw. $-E$ (1) bzw. $-E$ (4).

4) Dieses ist der Wert für ${}^{10}\log f_{NaCl}$ aus den Allmand-Polackschen Messungen für $\gamma = 0{,}1$. Er wird natürlich nicht exakt richtig sein, uns kommt es hier ja aber nicht auf die Absolutwerte von ${}^{10}\log \varphi_G$ an, sondern nur auf die Unterschiede bei Zusatz verschiedener Salze.

Tabelle XVI.

${}^{10}\log \varphi_{Cl}$ in HCl ($\gamma = 0{,}1$) + $MeCl$ ($\bar{\gamma}$); $Me = K, Na, Li$.

$\bar{\gamma}$	$\Gamma = 2(0{,}1+\bar{\gamma})$	$\sqrt{\Gamma}$	${}^{10}\log \varphi_{Cl}$ $Me = K$	$Me = Na$	$Me = Li$
0,2	0,6	0,775	− 0,179	− 0,184	− 0,179
0,5	1,2	1,096	− 0,210	− 0,214	− 0,216
1,0	2,2	1,483	− 0,220	− 0,229	− 0,218
2,0	4,2	2,05	− 0,212	− 0,233	− 0,221
2,503	5,206	2,28	—	—	− 0,223
3,0	6,2	2,49	− 0,197	− 0,217	—

Man sieht hieraus, daß die Reihenfolge der Werte von ${}^{10}\log \varphi_{Cl}$ für die 3 Salze nicht regelmäßig ist; wenn auch auffällt, daß im Gegensatz zu dem, was wir nach unserer Theorie (bei alleiniger Berücksichtigung der δ-Werte und Annahme gleicher a) aus den Werten von φ für die reinen Salze folgern würden, die Werte für KCl durchweg etwas größer sind als für $NaCl$. Wir glauben indessen nicht, daß man bei der Art und Weise, wie das Diffusionspotential eliminiert wurde, auf diesen Resultaten sichere Schlüsse aufbauen kann. Entspricht doch einem Fehler von 1 Millivolt für das Potential eine Änderung von ${}^{10}\log \varphi$ um 0,017. Bei der Diskussion der Einzelaktivitätskoeffizienten wird man natürlich außerdem daran denken müssen, daß nicht nur die δ_i, sondern auch die einzelnen a_i eine Rolle spielen.

b) Messungen bei konstanter Gesamtkonzentration ($\gamma' + \bar{\gamma}' = 0{,}1$.

Bei den Messungen von Loomis, Essex und Meachem[1]) an der Zelle

$$H_2 \,|\, \underset{\gamma'}{HCl} + \underset{\bar{\gamma}'}{KCl} \,|\, HgClHg,$$

die wir jetzt besprechen wollen, wurde im Gegensatz zu denen von Harned nicht die Säurekonzentration, sondern die Gesamtkonzentration von Säure und Salz konstant gehalten und zwar war:

$$\gamma' + \bar{\gamma}' = 0{,}1 \text{ oder } I' = 0{,}2.$$

(Die Konzentrationsangaben dieser Autoren beziehen sich auf Mol pro 1000 g Wasser; für diese kleinen Konzentrationen spielt das keine Rolle und wir werden deshalb im folgenden einfach γ mit γ' identifizieren.) Es wurde also jedesmal die Säurekonzentration um ebensoviel vermindert als die Salzkonzentration erhöht wurde. Nach dem Satze von Lewis sollte dann der Aktivitätskoeffizient jedes Ions, also

1) l. c., S. 135.

auch der aus den Messungen abzuleitende Mittelwert

$$\varphi_{HCl} = \sqrt{\varphi_H \varphi_{Cl}}$$

konstant bleiben. Wie wir sehen werden, ergeben die Messungen jedoch trotz der verhältnismäßig kleinen Konzentrationen deutliche, wenn auch geringe Abweichungen von diesem Satze, und zwar ganz in dem Sinne und von der Größe, wie wir es nach der Theorie erwarten müssen.

Gehen wir von der reinen Säure ($\gamma = 0,1$; $\bar{\gamma} = 0$) aus und ersetzen einen Teil der Säure durch KCl, so wird dadurch die D. K. der Lösung erhöht, weil, wie wir festgestellt haben, das H-Ion durch $\delta_H =$ etwa 17 und das K-Ion durch $\delta_K =$ etwa 3 charakterisiert ist. Würde die D. K. der Lösung durch den Ersatz von Säure durch Salz nicht verändert, dann wären (gleiche Ionenradien vorausgesetzt) die elektrischen Arbeiten, die man zur Überführung eines Ions aus unendlich verdünnter Lösung in die reine Säure und in das Gemisch gleicher ionaler Konzentration braucht, dieselben, da das an der Stelle des Ions von den umgebenden Ionen sowohl als vom Ion selber erzeugte elektrische Potential in beiden Lösungen dasselbe wäre; und das hieße für die Aktivitätskoeffizienten, sie wären in beiden Lösungen dieselben, es wäre also der Lewis'sche Satz gültig. Da aber in Wirklichkeit im Gemisch die D. K. größer ist als in der Säure, so muß man zur Überführung des Ions aus unendlich verdünnter Lösung in das Gemisch weniger Arbeit leisten als zur Überführung in die reine Säure gleicher ionaler Konzentration, und d. h. in dem Gemisch ist der Aktivitätskoeffizient des Ions kleiner als in der reinen Säure, und zwar wird dies um so mehr der Fall sein, je mehr H-Ionen durch K-Ionen ersetzt sind.

Quantitativ sind diese Verhältnisse natürlich durch die allgemeinen Formeln (116) bis (117b) für die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen in dem Gemisch ausgedrückt. (Wir wollen immer an der Annahme gleicher a festhalten.) Aus den Messungen läßt sich nun direkt der Unterschied zwischen $^{10}\log \varphi_{HCl}[G]$ in dem Gemisch und $^{10}\log \varphi_{HC}[S]$ in der reinen Säure bei derselben ionalen Konzentration $\Gamma = 0,2$ ableiten. Wir werden also diesen Unterschied, den wir $\Delta_{\Gamma=0,2}$ nennen wollen:

$$\Delta_{\Gamma=0,2} = {}^{10}\log \varphi_{HCl}[G] - {}^{10}\log \varphi_{HCl}[S],$$

einmal aus der theoretischen Formel und dann aus den Messungen ableiten und beides miteinander vergleichen.

Zunächst stellt man unschwer auf Grund der allgemeinen Formeln (116) bis (118b) für die Aktivitätskoeffizienten fest, daß bei festgehaltenem Γ wird[1]):

$$\Delta_\Gamma = -\frac{0,0194 \cdot 10^{-8}}{a} \frac{\Gamma}{1 + A\sqrt{\Gamma}} (\delta_H - \delta_K) \frac{\bar{\gamma}}{\Gamma} + \frac{0,00225}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2} \Gamma^{\frac{3}{2}} (\delta_H - \delta_K) \frac{\bar{\gamma}}{\Gamma} - \frac{0,000246}{a} \left[\frac{3}{4} \frac{1}{1 + A\sqrt{\Gamma}} + \frac{1}{4} \frac{2}{(1 + A\sqrt{\Gamma})^2} \right] \cdot \Gamma^2 \left[(\delta_H - \delta_K)(\delta_H + \delta_{Cl}) 2 \frac{\bar{\gamma}}{\Gamma} - (\delta_H - \delta_K)^2 \left(\frac{\bar{\gamma}}{\Gamma}\right)^2 \right], \tag{122}$$

wobei in unserm Falle $\Gamma = 0,2$ einzusetzen ist. Hieraus kann also, wenn die Konstanten δ_H, δ_K, δ_{Cl}, a bekannt sind, $\Delta_{\Gamma=0,2}$ als Funktion der Salzkonzentration $\bar{\gamma}$ berechnet werden. Man bestätigt an dieser Formel das Resultat der obigen qualitativen Überlegung; da $\delta_H - \delta_K > 0$ ist, so wird $\Delta_\Gamma < 0$, d. h. der Aktivitätskoeffizient, im Gemisch kleiner als in der reinen Säure, und zwar um so mehr kleiner, je größer $\frac{\bar{\gamma}}{\Gamma}$, d. h. je mehr Säure durch Salz ersetzt ist.

Unter der Annahme[2]), daß

$$\delta_H = 17, \quad \delta_K = \delta_{Cl} = 3, \quad a = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

sei, haben wir nach dieser Formel (122) $\Delta_{\Gamma=0,2}$ für die verschiedenen Werte von $\bar{\gamma}$ oder besser $\frac{\bar{\gamma}}{0,2}$, bei welchen die Zelle gemessen wurde, berechnet. Die so erhaltenen Werte von $\Delta_{\Gamma=0,2}$ sind in der Tabelle XVII in der letzten Spalte eingetragen.

Andererseits kann $\Delta_{\Gamma=0,2}$ für die verschiedenen Werte von $\bar{\gamma}$ aus den Messungen folgendermaßen berechnet werden. Nach (114) gilt für den Aktivitätskoeffizienten $\varphi_{HCl}[G]$ im Gemisch, wenn $E[G]$ das Potential der Zelle für das Gemisch ist

$$^{10}\log \varphi_{HCl}[G] + \frac{E_0}{0,1183} = \frac{E[G]}{0,1183} - \frac{1}{2} {}^{10}\log \bar{\gamma} \frac{\Gamma}{2} \tag{123}$$

da

$$\gamma + \bar{\gamma} = \frac{\Gamma}{2}$$

1) Man hat dazu in den allgemeinen Formeln für $(^1\log f_H)^*$ und $(^{10}\log f_{Cl})^*$ nur einmal $\gamma = \frac{1}{2}\Gamma - \bar{\gamma}$ und das andere Mal $\gamma = \frac{\Gamma}{2}$ (und also $\bar{\gamma} = 0$) einzusetzen, die so erhaltenen Ausdrücke zu subtrahieren und den Mittelwert zu bilden. Da wir gleiche Radien angenommen haben, so verschwindet natürlich die Differenz der ersten Anteile $(^{10}\log f_i)^0$ in Säure und Gemisch für jedes Ion, weil ja Γ konstant gehalten wird. Wir identifizieren ferner f_i mit φ_i und φ_i^*.

2) Vgl. S. 141.

ist. Weiter gilt für den Aktivitätskoeffizienten $\varphi_{HCl}[S]$ in der reinen Säure, wenn $E[S]$ das Potential der Zelle für die reine Säure ist:

$$\left.\begin{aligned} {}^{10}\log \varphi_{HCl}[S] + \frac{E_0}{0{,}1183} \\ = \frac{E[S]}{0{,}1183} - \frac{1}{2}\,{}^{10}\log\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \end{aligned}\right| \qquad (124)$$

da dann

$$\gamma = \frac{\Gamma}{2}, \quad \bar{\gamma} = 0$$

ist. Durch Subtraktion folgt:

$$\left.\begin{aligned} \Delta_\Gamma = {}^{10}\log \varphi_{HCl}[G] - {}^{10}\log \varphi_{HCl}[S] \\ = \frac{E[G] - E[S]}{0{,}1183} + \frac{1}{2}\left({}^{10}\log\frac{\Gamma}{2} - {}^{10}\log\gamma\right) \end{aligned}\right| \qquad (125)$$

Setzt man hierin $\frac{\Gamma}{2} = 0{,}1$, so kann also $\Delta_{\Gamma=0,2}$ aus der Differenz der für das Gemisch und für die reine Säure gemessenen Potentiale als Funktion von γ oder besser von $\bar{\gamma}/0{,}2$ berechnet werden. So wurde verfahren. Dazu ist noch folgendes zu bemerken. Der Wert für $E[S]$ ($\gamma = 0{,}1$) entstammt einer anderen Messungsreihe Loomis und Meachem[1]) als die Werte für $E[G]$, d. h. er ist nicht an derselben Zelle gemessen; infolgedessen werden sich die Werte von E_0 in (123) und (124) ein wenig unterscheiden, d. h. $\Delta_{\Gamma=0,2}$ wird um einen kleinen für alle Werte von $\bar{\gamma}/0{,}2$ konstanten Betrag falsch ausfallen können. Der Gang von $\Delta_{\Gamma=0,2}$ mit $\bar{\gamma}/0{,}2$ wird aber dadurch nicht verändert.

Die folgende Tabelle XVII gibt die Resultate. Die erste Spalte enthält die Säurekonzentration γ', die zweite die Salzkonzentration $\bar{\gamma}'$ (beides in Mol pro 1000 g Wasser), die dritte Spalte das Verhältnis $\bar{\gamma}'/0{,}2$ der Salzkonzentration $\bar{\gamma}'$ zur ionalen Konzentration $\Gamma = 0{,}2$, die vierte Spalte die gemessenen Potentiale, die fünfte Spalte die in der angegebenen Weise aus den Messungen für $\Delta_{\Gamma=0,2}$ erhaltenen Werte, und die letzte Spalte die nach der theoretischen Formel mit den angegebenen Werten der Konstanten für $\Delta_{\Gamma=0,2}$ berechneten Werte.

Die Resultate sind außerdem in der Fig. 16 veranschaulicht. Darin sind als Funktion von $\bar{\gamma}/0{,}2$ die aus den Beobachtungen abgeleiteten Werte für $\Delta_{\Gamma=0,2}$ als Kreise eingetragen und der Verlauf der für $\Delta_{\Gamma=0,2}$ theoretisch berechneten Werte als (nahezu geradlinige) Kurve eingezeichnet. Die Beobachtungen streuen zwar stark und scheinen auch durchweg Werte für $\Delta_{\Gamma=0,2}$ zu ergeben, welche kleiner sind als die berechneten; letzteres wird seine Erklärung darin finden, daß wie oben erwähnt $\Delta_{\Gamma=0,2}$ wie es aus den Messungen abgeleitet wurde um einen kleinen konstanten Betrag falsch sein kann. Man ersieht dies auch daraus, daß wenn man durch die Meßpunkte eine mittlere Kurve legen würde, diese die Ordinatenachse unterhalb des Nullpunktes schneiden würde. Der Verlauf von $\Delta_{\Gamma=0,2}$ in Abhängigkeit vom Salzzusatz

Tabelle XVII.

$$\underset{\gamma'}{HCl} + \underset{\bar{\gamma}'}{KCl} \cdot 2(\gamma' + \bar{\gamma}') = \Gamma = 0{,}2.$$

γ' (Säure)	$\bar{\gamma}'$ (Salz)	$\frac{\bar{\gamma}'}{0{,}2}$	E	$\Delta_{\Gamma=0,2}$ beob.	$\Delta_{\Gamma=0,2}$ ber.
0,10	0,00	0,00	— 0,39880†)	0	0
0,09	0,01	0,05	— 0,40180	— 0,0027	— 0,0009
			— 0,40166	— 0,0054	
0,08	0 02	0,10	— 0,40443	+ 0,0006	— 0,0019
			— 0,40479	— 0,0024	
0,07	0,03	0,15	— 0,40813	— 0,0016	— 0,0028
			— 0,40836	— 0,0036	
0,06	0,04	0,20	— 0,41250	— 0,0049	— 0,0034
0,05	0,05	0,25	— 0,41722	— 0,0056	— 0,0043
			— 0,41710	— 0,0044	
			— 0,41741	— 0,0070	
			— 0,41738	— 0,0067	
0,04	0,06	0,30	— 0,42367	— 0,0114	— 0,0051
			— 0,42317	— 0,0072	
			— 0,42324	— 0,0077	
0,03	0,07	0,35	— 0,43124	— 0,0130	— 0,0059
			— 0,43073	— 0,0086	
0 02	0,08	0,40	— 0,44156	— 0,0121	— 0,0068
			— 0,44090	— 0,0066	
0,01	0,09	0,45	— 0,45902	— 0,0093	— 0,0076
			— 0,45937	— 0,0123	

†) Dieser Wert stammt aus einer andern Messungsreihe.

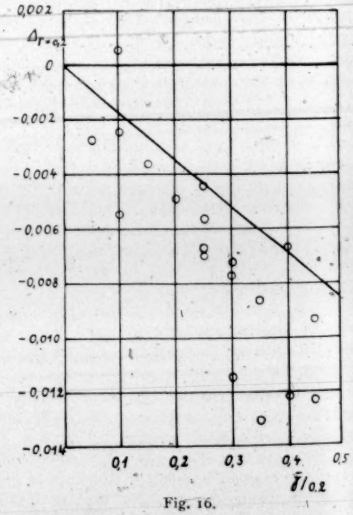


Fig. 16.

1) N. E. Loomis und M. R. Meachem, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2310, 1916.

entspricht aber nach Vorzeichen und Größe dem theoretisch berechneten, wobei der theoretischen Berechnung diejenigen Werte für die Konstanten δ_H, δ_K, δ_{Cl}, a eingesetzt wurden, wie wir sie aus dem Verhalten der reinen Säure und des reinen Salzes ungefähr bestimmt hatten.

Schlußbemerkungen.

Wir haben hier nur ein-einwertige Salze einfacher Ionen, bzw. die Salzsäure im Vergleich mit dem Experiment untersucht. Die Theorie beschränkt sich nun zwar durchaus nicht auf ein-einwertige Elektrolyte. Wir möchten es uns aber dennoch hier versagen, in eine Diskussion des Materials für Elektrolyte mit mehrwertigen Ionen einzutreten, vor allem deshalb, weil auf dem Gebiete der Potentialmessungen hier ziemlich wenig Material vorliegt, welches sich nicht auf Konzentrationszellen bezieht. Immerhin haben wir festgestellt, daß auch die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten der Schwefelsäure, wie sie z. B. aus Messungen von Randall und Chusman[1]) abgeleitet werden kann, sich durch die Theorie darstellen läßt. Dagegen gilt dies nicht für die Aktivitätskoeffizienten von $ZnCl_2$ und $CdCl_2$, die von Horsch[2]) gemessen wurden. Diese gehorchen vielmehr schon bei kleinen Konzentrationen nicht dem theoretischen Gesetz, sondern besitzen viel kleinere Aktivitätskoeffizienten als dies nach der Theorie der Fall sein sollte und als man z. B. für K_2SO_4 aus der Gefrierpunktserniedrigung ableitet. Man wird daraus wohl schließen müssen, daß diese Salze nicht vollständig dissoziiert sind, also nicht zu den starken Elektrolyten gezählt werden können.

Die vorliegenden Ausführungen haben gezeigt, daß die Erniedrigung der D. K. des Wassers durch Zusatz von Elektrolyt im Sinne eines Anwachsens der Aktivitätskoeffizienten der Ionen mit der Konzentration wirken muß. Für diese Erniedrigung, welche für die verschiedenen Ionen individuell ist, wurden verschiedene Gründe angeführt: Einmal ist diese Erniedrigung wegen der gegenüber dem Wasser geringeren Polarisierbarkeit der Ionen, und zweitens ist sie auch wegen der elektrischen Sättigung des Wassers in der Nähe der Ionen zu erwarten. Andererseits sprechen auch die Beobachtungen für diese Erniedrigung. Eine genauere theoretische Berechnung dieser Erniedrigung für die verschiedenen Ionen wurde nicht ausgeführt, sondern aus dem Anwachsen des Aktivitätskoeffizienten bei höheren Konzentrationen rückwärts auf die Größe dieser Erniedrigung geschlossen unter der Annahme, daß jenes Anwachsen allein auf diesen Effekt zurückzuführen sei. Ein Vergleich der so errechneten Erniedrigungen mit der wirklichen Erniedrigung der D. K. von Lösungen konnte nicht vorgenommen werden, da keine sicheren Meßresultate hierüber vorliegen. Erst wenn dieses der Fall sein wird, wird man endgültig schliessen dürfen, ob die Erniedrigung der D. K. allein imstande ist, jenes besondere Verhalten der konzentrierteren Lösungen zu deuten. Unabhängig davon ist aber gezeigt, daß die Erniedrigung der D. K. durch die Ionen im Sinne des wirklichen Verhaltens wirken muß und bei der Deutung des Verhaltens zu berücksichtigen ist.

Auf das Verhalten komplizierterer Ionen wurde nicht eingegangen. Es läßt sich sehr wohl denken, daß es Ionen gibt, welche größere Dipolmomente als das Wasser besitzen und daher eine Erhöhung der D. K. bedingen, so daß der umgekehrte Effekt eintreten könne wie bei den einfachen Ionen. Ob solche Fälle vorliegen und welches Verhalten dann theoretisch zu erwarten ist, haben wir nicht untersucht, vornehmlich weil wir glauben, daß man bei der theoretischen Untersuchung des individuellen Verhaltens nur schrittweise vorgehen kann und erst für die einfachen Fälle eine feste Basis schaffen muß um zu den komplizierteren vordringen zu können. Zeigen doch schon die vorliegenden Ausführungen, daß das Verhalten in konzentrierteren Lösungen nur durch ziemlich komplizierte Zusammenhänge beschrieben werden kann, selbst wenn man zur Charakterisierung der individuellen Eigenschaften der einzelnen einfachen Ionen die denkbar einfachsten Ansätze macht wie das hier geschehen ist. Es liegen eben diese Komplikationen in der Natur der Sache und nicht in der speziellen Ausführung einer Theorie.

Zürich, Physik. Institut der Eidgen-Techn. Hochschule, November 1924.

(Eingegangen den 15. Dezember 1924.)

1) M. Randall und D. E. Chusman, Journ. Americ. Chem. Soc. **40**, 393, 1918.

2) W. G. Horsch, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**, 1787, 1919.

Eine mächtige Quelle kurzer Schallwellen.

Von Mark Holtzmann.

Die gewöhnlich für akustische Untersuchungen im Laboratorium angewandte Galtonsche Pfeife genügt nicht immer den nötigen Anforderungen. Ihre geringe Mächtigkeit bie-

tet zuweilen große Hindernisse für die Ausarbeitung einer allgemeinen Untersuchung; ferner werden in der Galtonschen Pfeife sehr leicht Obertöne erzeugt, wodurch die erhaltenen Resultate in hohem Grade verwickelt werden.

Der Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die kontinuierliche Erzeugung longitudinaler Schwingungen einer Glasröhre nach der Kundtschen Methode.

Die Idee einer kontinuierlichen Erregung der Kundtschen Röhren wurde zuerst von R. König[1]) angewandt und später von W. Altberg[2]) vervollkommnet. Beide Methoden haben aber den Nachteil, daß mit der Abnahme der Wellenlänge (in der Luft) auf 4—5 cm die Erregung aufhört.

Nach einem Vorschlag von W. Altberg hat der Verfasser einen Apparat für kontinuierliche Erzeugung kurzwelliger Schallschwingungen nach der Kundtschen Methode ausgearbeitet und konstruiert.

Die wichtigsten Details des Apparates sind schematisch in der Fig. 1 dargestellt.

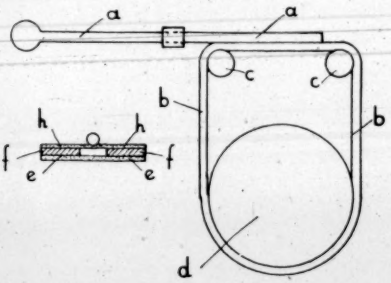


Fig. 1.

Die Röhre *a* ist in der Mitte eingeklemmt und wird an einen unendlichen Reibungsriemen gedrückt, wobei aber der geriebene Teil der Röhre durch keinen unbeweglichen Gegenstand gestützt wird. Der Riemen *b* wird durch lose Rollen *c* gelenkt und durch eine mit einem Motor verbundene Rolle *d* in Bewegung gesetzt, wobei er fortwährend an der ihn berührenden Röhre vorübergleitet und sie in Schwingungen setzt.

Dieser Reibungsriemen besteht aus einem weichen ledernen Gürtel *e*, an welchen Gummistreifen *f* angeklebt sind; die letzteren sind mit einem zweiten ledernen Gürtel *h* überdeckt, dessen obere Seite (die die Röhre berührt) mit dicker Seide (Tschesu-tscha) bedeckt ist.

Die Röhre wird an den Riemen gedrückt und geht in eine Rinne zwischen den Streifen *f* hinein.

Die Seide wird mit Alkohol benetzt.

Die wichtigsten den Apparat betreffenden Daten sind die folgenden:

1. Die Geschwindigkeit der Bewegung des Reibungsriemens beträgt etwa 50 cm/sec.

2. Die schwingenden Röhren sind gewöhnliche Glasröhren von 0,6—0,7 cm Durchmesser; sie sind mit einer ausgeblasenen Kugel von 2 cm Durchmesser versehen.

Ein sehr wichtiger Umstand ist die Reinheit der reibenden Flächen und reiner Alkohol.

Der beschriebene Schallwellenerzeuger zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

a) Er bietet die Möglichkeit, kurze Schallwellen bis $\lambda = 1$ cm zu erhalten.

b) Seine Mächtigkeit ist sehr bedeutend: Vergleichungsmessungen der Schallstärke mit Hilfe eines Schalldruckapparates von W. Altberg haben gezeigt, daß die betreffende Mächtigkeit diejenige der Galtonschen Pfeife 100 bis 150 mal übertrifft.

c) Bei einer gegebenen Anordnung des Systems und bei gleichmäßiger Benetzung mit Alkohol bleibt die Schallstärke innerhalb 2 Proz. konstant.

d) Die Schallstärke erlaubt eine Regulierung in weiten Grenzen, indem der Druck der Röhre auf den Reibungsriemen, sowie die Geschwindigkeit des letzteren geändert wird.

Die für quantitative Messungen sehr wichtige Frage nach der akustischen Reinheit des erhaltenen Schalles ist zur Zeit noch keiner eingehenderen Untersuchung unterworfen worden.

Darauf aber, daß der Fall sehr monochromatisch ist, scheint folgendes hinzuweisen: erstens die Eindeutigkeit der Bestimmung der Wellenlängen nach den Kundtschen Figuren und zweitens die außerordentliche Deutlichkeit der letzteren bei sehr verschiedenen Schallstärken, während die Galtonsche Pfeife bei einer und derselben Anordnung, aber bei verschiedenen Schallstärken, sehr leicht verschiedene oder gar gemischte Kundtsche Figuren erzeugt.

Dank den erwähnten Eigenschaften kann der beschriebene Apparat bei quantitativen Erforschungen des Schalles große Dienste leisten, was sich auch in einer von W. Altberg und dem Verfasser ausgeführten Arbeit über die Absorption des Schalles in trüben Medien offenbart hat.

Gleichzeitig sind aber auch ungünstige Eigenschaften des Apparates zum Vorschein

1) R. König, Wied. Ann. **12**, 350, 1881.
2) W. Altberg, Journ. d. russ. Phys.-Chem. Ges. **35**, 459, 1913 (russisch).

gekommen. Versuche, diese Mängel zu beseitigen, führten zu einer wesentlichen Modifikation des Apparates. Der modifizierte Apparat, dessen Konstruktion bald vollendet sein wird, besteht im wesentlichen aus folgenden Teilen.

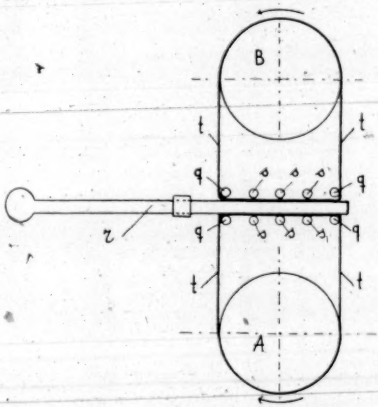


Fig. 2.

Die Rollen A und B (Fig. 2) werden mit Hilfe eines Motors in Bewegung gesetzt. Die Drehung beider Rollen erfolgt in entgegengesetzten Richtungen und mit gleichen Geschwindigkeiten (der Drehungssinn ist in der Fig. 2 durch Pfeile angedeutet). Die Achsen sind auf einer gemeinsamen Unterlage montiert und stehen senkrecht zur Ebene der Figur. Die losen Rollen q drehen sich frei um ihre Achsen, die auf derselben Unterlage, wie A und B montiert sind. Um die Rollen laufen unendliche Reibungsriemen t, welche durch die Rollen A und B ohne Gleitung getrieben werden.

Der Riemen t ist aus Leder von 1 mm Dicke verfertigt und oben mit einer Schicht dichter Seide bedeckt. In den Raum zwischen den geradlinigen Teilen der Reibungsriemen wird die Glasröhre r eingeführt, die in der Mitte fest eingeklemmt ist.

Die losen Rollen s drücken den reibenden Riemen an die schwingende Röhre, wobei der Druck mit Hilfe von (in der Figur nicht gezeichneten) Federn mit regulierenden Schrauben geändert werden kann.

In diesem modifizierten Apparat, bei dem die Biegung der Röhre ausgeschlossen ist, kann man folgende Vorzüge erwarten:

1. Eine erhöhte Mächtigkeit des Schallerzeugers.

2. Eine erhöhte Konstanz der Schallstärke.

3. Ein breiteres Intervall der erzeugten Wellenlängen.

Zum Schluß möchte ich Herrn W. Altberg meinen innigsten Dank für das vorgeschlagene Thema, sowie für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit aussprechen.

Petersburg (Leningrad), Mitteilung aus dem Laboratorium für experimentelle Geophysik des Physikalischen Zentralobservatoriums. 12. November 1924.

(Eingegangen 19. November 1924.)

Über die Absorption des Schalles in trüben Medien.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von W. Altberg und M. Holtzmann.

§ 1. Bekanntlich führen theoretische Untersuchungen von Lord Rayleigh, Lamb und Sewell[1]) zum Schluß, daß die Absorption der Schallenergie in einem trüben Medium mit suspendierten Teilchen zylindrischer oder sphärischer Form mit der Abnahme der Wellenlänge bedeutend steigt.

Was das Experiment betrifft, so bestätigen alltägliche Beobachtungen, sowie die Experimente von Tyndall, die Theorie insofern, als lange Wellen (von der Ordnung 1 m) im Rauch und im Nebel keine merkliche Absorption erleiden.

Die Wellen von der Ordnung eines Millimeters werden dagegen, wie es die experimentellen Untersuchungen von N. Neklepajew[2]) gezeigt haben, selbst von der Luft stark absorbiert.

Es schien uns von Interesse, die Absorption des Schalles in trüben Medien für das Zwischengebiet der akustischen Wellen experimentell zu untersuchen. Als trübes Medium konnten wir aber bisher nur den Rauch verwenden. Dieses Medium ist aber von nicht völlig bestimmter Zusammensetzung, und seine einzige Charakteristik ist die gesamte Masse der Rauchteilchen in einer Volumeinheit.

Die vorliegende Arbeit enthält die von uns erhaltenen Werte der Absorption der Schallenergie für ein Intervall der Wellenlängen (in der Luft) von 1,5 bis 6,5 cm und für zwei bestimmte Konzentrationen des Rauches.

1) C. Sewell, Trans. Roy. Soc. London (Ser. A.) **210**, 239, 1911.

2) N. Neklepajew, Journ. d. russ. Phys.-Chem. Ges. **43**, 108, 1911 (russisch).

§ 2. Untersuchungsmethode und Apparatur. Die wichtigsten Züge der von uns angewandten Methode sind die folgenden.

1. Um die störenden Einflüsse der Reflexion und der Resonanz zu eliminieren, wurde die Schallstärke innerhalb eines geschlossenen Raumes gemessen, der mit einer Hülle begrenzt war, welche die Schallwellen sehr stark und ohne merkliche Reflexion absorbierte.

2. Wegen der Schwierigkeit, ein genau orientiertes Bündel paralleler akustischer Strahlen größerer Wellenlänge zu erhalten, wurden die Messungen an Wellen angestellt, die sich frei ausbreiteten. Die in Prozenten ausgedrückten Werte der Absorption der Schallenergie für zwei Schichten verschiedener Dicke gestatten eine einfache Berechnung des Absorptionskoeffizienten.

Die Versuchsanordnung ist aus dem in der Fig. 1 dargestellten Schema ersichtlich.

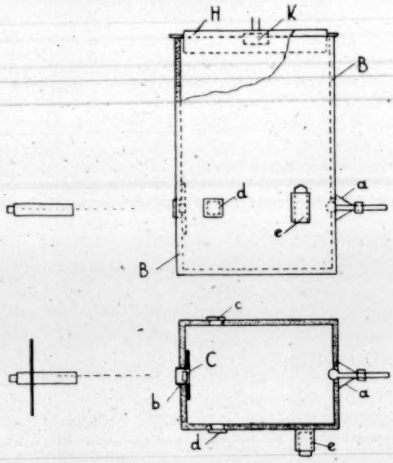


Fig. 1.

Die Kugel A der schwingenden Kundtschen Röhre geht durch die Hülle B hindurch, welche den Raum begrenzt, wo die Absorption gemessen wird. C ist der Kolben des Empfängers, der die Schallstärke nach der Methode des akustischen Druckes mißt.

Zur Bestimmung der Absorption in Prozenten wurden die Angaben des Schalldruckapparates vor und nach der Ausfüllung des Raumes im Innern der Hülle B mit Rauch notiert. Außerdem wurde zur Charakteristik der Konzentration des Rauches ein gewisses Volumen des letzteren ausgeschieden und gewogen.

Im Laufe der Untersuchungen wurden folgende Größen variiert: 1. die Wellenlänge, 2. die Dicke der absorbierenden Schicht und 3. die Konzentration des Rauches.

Wir wollen nun die angewandten Apparate näher betrachten.

1. Als Schallerzeuger diente ein Apparat, der von einem von uns [1]) ausgearbeitet und in einer besonderen Notiz beschrieben wurde.

2. Die Schallstärke wurde mit Hilfe eines Schalldruckapparates gemessen, dessen Empfindlichkeit mehr als 2000 mal größer war, als die des Apparates, welcher von einem von uns im Jahre 1903 beschrieben wurde [2]). Um den Apparat vor Konvektionsströmen, thermischen und anderen äußeren Wirkungen zu schützen, wurde das Torsionssystem innerhalb eines Metallkasten *aa* (Fig. 2) angebracht; durch den Kasten, senkrecht zu ihm, ging eine Röhre *b* mit rechtwinkeligem Querschnitt (innerer Querschnitt 20 × 7 mm) hindurch. In das offenen Ende der Röhre wurde ein leichter hohler Aluminiumkolben *p* eingeführt (Querschnitt 18 × 6 qmm, Höhe 2,5 mm), welcher auf dem einen Ende des Wagebalkens einer Torsionswage befestigt war und durch ein entsprechendes Gegengewicht C auf dem anderen

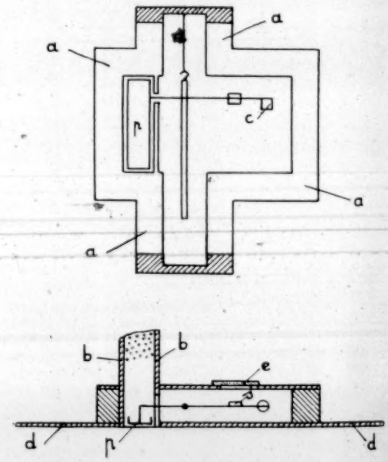


Fig. 2.

1) M. Holtzmann, siehe vorstehenden Aufsatz.
2) W. Altberg, Journ. d. russ. Phys.-Chem. Ges. 35, 459, 1903.

Ende in Gleichgewicht gehalten wurde. Das System wurde an einem Quarzfaden (Durchmesser 18 μ, Länge 9 cm) aufgehängt und konnte Schwingungen ausführen. Die Vorderwand des Kastens war größer, als sein Querschnitt, und hatte die Form einer runden Scheibe ($d = 15$ cm). Sie diente zugleich als reflektierender Schirm und als Schutzring für den Kolben, auf den der Schalldruck wirkte. Um den Kolben vor Konvektionsströmen zu schützen, wurde die Öffnung in der Wand mit 2—3 Schichten Blattaluminium zugedeckt, das die Energie der Schallschwingungen frei hindurchließ. Die Ausschläge wurden nach der gewöhnlichen Methode der Spiegelablesung durch das Fensterchen e beobachtet. Daß der Apparat wirklich gut gegen verschiedene störende Einflüsse geschützt war, ersieht man daraus, daß seine Gleichgewichtslage innerhalb einer halben Teilung der Skala erhalten blieb.

3. Die Hülle B (Fig. 1) enthält das trübe Medium und isoliert den Raum, wo die Messungen stattfinden, von den äußeren störenden Einflüssen der Reflexion und der Resonanz. Sie stellt einen rechteckigen Drahtkäfig dar, von der Höhe 100 cm, der Breite 40 cm und der Länge d cm (die Dicke der absorbierenden Schicht); der Käfig ist mit einer 3,5 cm dicken Schicht Baumwolle bedeckt. Die Länge d betrug (für zwei verschiedene Hüllen) 56 und 29 cm. Die Öffnung in der Vorderwand der Hülle, durch welche die Kugel der schwingenden Röhre eingeführt wird, wurde mit einer konischen Röhre a aus Zigarettenpapier zugedeckt; die Papierröhre wurde an die Wand der Hülle und an die schwingende Röhre in der Nähe der Klemme angeklebt. Der Schalldruckapparat befindet sich innerhalb der Hülle, in der Nähe der hinteren Wand; vom Apparate aus geht eine trichterförmige Röhre b durch die Hülle hindurch; durch diese Röhre wird die Spiegelablesung gemacht.

In die Seitenwände der Hülle sind Fensterchen c und d eingesetzt, durch welche man die Abnahme der Helligkeit der Lichtquelle während der Erfüllung des Raumes mit Rauch beobachten kann.

Um ein bestimmtes Volumen Rauch im entsprechenden Moment ausscheiden zu können, ist in der Hülle eine Öffnung (20 × 5 cm) ausgeschnitten, an welche der Kasten e (20 × 6 × 16 cm) angrenzt; die Öffnung kann mit einem Riegel zugedeckt werden.

In den Kasten e wurde durch eine Seitenspalte eine Aluminiumplatte eingeführt und horizontal in der Nähe des Bodens befestigt. Auf dieser Platte sammelte sich allmählich (in etwa 1,5 Std.) der Rauchniederschlag aus der oberhalb der Platte befindlichen Rauchsäule. Das Volumen dieser Rauchsäule und die Zunahme des Gewichtes der Platte bestimmten die im folgenden auftretende Größe δ, die Konzentration des Rauches.

4. Die Einrichtung für die Herstellung des Rauches und für das Anfüllen der Hülle besteht aus einer Röhre, die mit brennendem Tabak erfüllt wird; durch diese Röhre strömt die Luft aus einem Ballon mit komprimierter Luft. Zuerst geht der Rauch durch den Refrigerator (eine dickwandige Bleiröhre von 5 m Länge) hindurch; dann kommt er durch die Seitenöffnungen der Röhre K (Fig. 1) in die Kammer H, um durch den Boden der letzteren, der eine doppelte Schicht eines dichten Metallnetzes darstellt, in den untersuchten Raum innerhalb der Hülle B (Fig. 1) zu gelangen. Der Querschnitt der Kammer H ist gleich demjenigen der Hülle B; die Höhe der Kammer beträgt 10 cm. Die Kammer H dient zur Ermittelung einer gleichmäßigen Zerstreuung des Rauches im untersuchten Raume.

Die Bleiröhre und das Metallnetz kühlten den Rauch so stark ab, daß die Temperatur innerhalb der Hülle B während der Messungen bis auf Bruchteile eines Grades konstant blieb.

§ 3. Die Messungen. Die bedeutende Mächtigkeit der Schallquelle (100- bis 150 mal größer als die der Galtonschen Pfeife) erlaubte es, die Absorption der Energie der sich frei fortpflanzenden Schallwellen von 1,5 bis 6,5 cm Wellenlänge zu untersuchen. Im Falle einer größeren Dicke der absorbierenden Schicht (56 cm) ergab der Schalldruckapparat Ausschläge von 10 bis 70 Teilungen der Skala, wobei der Abstand der Röhre vom Spiegel 400 Teilungen der Skala betrug. Beim Übergang zu einer geringeren Dicke (29 cm) war es notwendig, die Schallstärke zu verringern; zu diesem Zwecke wurde vor der schwingenden Kugel eine 2 cm dicke Schicht Baumwolle angebracht, welche die Energie der Wellen etwa 3,5 mal verringerte.

Die Messung geschah in folgender Reihenfolge: 1. es wurden die Ausschläge des Schalldruckapparates, in gewöhnlicher Luft abgelesen, 2. der Raum wurde mit Rauch gefüllt, bis man die Umrisse einer Lichtquelle (elektrische Glühlampe) nicht mehr sehen konnte; 3. als nach einiger Zeit (etwa 1—$1^1/_2$ Minuten) die Lichtquelle von neuem sichtbar geworden war, wurde der Ausschlag des Schalldruckapparates von neuem bestimmt und ein bestimmtes Volumen Rauch abgesondert und gewogen; 4. der Rauch wurde her-

ausgelassen und die Angabe des Schalldruckapparates von neuem abgelesen.

Dabei konnte man sich auf eine verhältnismäßig geringe Empfindlichkeit des Schalldruckapparates beschränken (ein Faden von 18 μ), so daß die Dauer seiner Einstellung nur etwa 15—20 Sekunden betrug. Durch diesen Umstand wurden die Messungen bedeutend erleichtert.

§ 4. Resultate. In der Tabelle I sind als Resultate der Messungen die in Prozenten ausgedrückten Werte a'_1, a'_2, a''_1 und a''_2 der absorbierten Energie für verschiedene Wellenlängen λ der Schallwelle angegeben. Die vier Zahlen a'_1, a'_2, a''_1 und a''_2 beziehen sich auf verschiedene Dicken (nämlich $d_1 = 29$ und $d_2 = 56$ cm) der absorbierenden Rauchschicht und auf verschiedene Konzentrationen des Rauches $\left(\text{nämlich } \delta' = 3,5,10^{-6} \text{ und } \delta'' = 7,3 \cdot 10^{-6} \frac{gr}{cm^3}\right)$.

Tabelle I.

λ cm =	1,5	2,7	3.5	4,4	6,5
a'_1 % =	30	27,5	22,5	19	8
a'_2 % =	52	49	42	34	14
a''_1 % =	39	37,5	33,5	29	[18]
a''_2 % =	70	64	58	49	24

Dieselben Resultate sind graphisch in den Fig. 3 und 4 dargestellt.

Längs der Abszissenachse sind die Wellenlängen und längs der Ordinatenachse der Prozentsatz der absorbierten Energie aufgetragen; δ bezeichnet die Konzentration des Rauches, als Mittel aus zahlreichen Messungen, und d die Dicke der absorbierenden Schicht.

Die Punkte auf den Kurven stellen mittlere Resultate zahlreicher Messungen dar.

Aus den in der Tabelle I angeführten Daten lassen sich die Absorptionskoeffizienten c' und c'' für verschiedene Wellenlängen λ und für verschiedene Konzentrationen δ' und δ'' berechnen.

Die Berechnung geschieht wie folgt.

Der Ausschlag des Schalldruckapparates in reiner Luft, im Abstande d_1 von der Schallquelle sei gleich α; dann wird der Ausschlag im Abstande d_2 gleich $\alpha \frac{d_1^2}{d_2^2}$ sein.

Wir führen nun statt der in der Tabelle I auftretenden Größen a'_1, a'_2, a''_1 und a''_2 entsprechende Größen b'_1, b''_1, b'_2 und b''_2 ein, welche den Prozentsatz der frei hindurchgegangenen Schallenergie ausdrücken. Bezeichnen ferner J_1 und J_2 die Ausschläge des Schalldruckapparates im Rauch von der Konzentration δ und in Abständen d_1 und d_2 von der Quelle, so wird

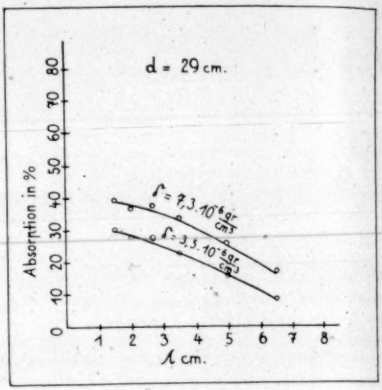


Fig. 3.

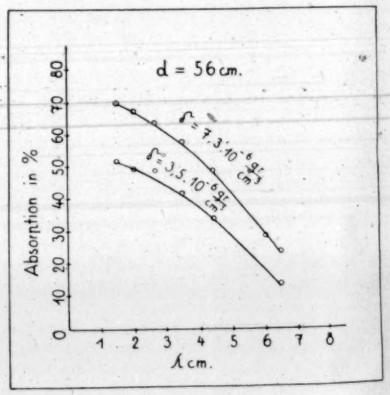


Fig. 4.

$$J_1 = \frac{\alpha \cdot b_1}{100}; \quad (1) \qquad J_2 = \alpha \frac{d_1^2}{d_2^2} \cdot \frac{b_2}{100}. \quad (2)$$

Im Falle einer ebenen Welle würden dagegen die Schallstärken in Abständen d_1 und d_2 gleich $J_1 k d_1^2$ und $J_2 k d_2^2$ sein (k eine Konstante). Für eine ebene Welle können wir aber die bekannte Formel

$$J_2 k d_2^2 = J_1 k d_1^2 e^{-c(d_2 - d_1)} \quad (3)$$

anwenden. Indem wir in (3) die Ausdrücke für J_1 und J_2 aus (1) und (2) einsetzen, erhalten wir

$$b_2 = b_1 e^{-c(d_2 - d_1)} \quad (4)$$

In der Tabelle II sind die auf diese Weise

berechneten Absorptionskoeffizienten c' und c'' für die betrachteten Wellenlängen λ wiedergegeben.

Tabelle II.

λ cm =	1,5	2,7	3,5	4,4	6,3
c' =	0,014	0,013	0,0107	0,0076	0,0025
c'' =	0,0263	0,0204	0,017	0,0122	[0,0023]

Dieselben Resultate sind graphisch in der Fig. 5 dargestellt.

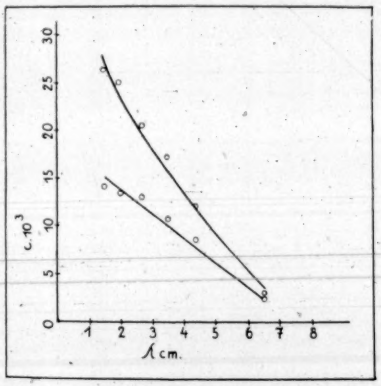


Fig. 5.

Die Unebenheiten im Verlauf der Kurven der Fig. 5 weisen auf Folgendes hin:

1. Auf die Notwendigkeit, das Intervall der untersuchten Wellenlängen zu erweitern und zu ergänzen. In der Werkstätte des Observatoriums wird gegenwärtig eine vervollkommnete Schallquelle konstruiert, deren Vollendung die entsprechenden Experimente ermöglichen wird.

2. Auf die Notwendigkeit, die Dicken der Rauchschicht in einem breiteren Intervall zu variieren. In unseren weiteren Untersuchungen der Absorption des Schalles in trüben Medien von einer bestimmten Zusammensetzung beabsichtigen wir, dies auszuführen.

Wie man aus den Tabellen und aus den Absorptionskurven ersehen kann, werden durch unsere Resultate die Erwartungen der Theorie im allgemeinen bestätigt, in dem Sinne, daß ein trübes Medium, wenn es nur eine genügende Konzentration besitzt, selbst in dünnen Schichten die Energie der akustischen Wellen merklich absorbiert, und zwar desto stärker, je kleiner die Wellenlänge ist.

Obwohl die in dieser Arbeit benutzte Methode wohl als zuverlässig bezeichnet werden kann, reichen die hier erhaltenen Resultate noch nicht aus, um die Frage nach der Übereinstimmung der theoretischen und der experimentellen Absorptionskurve zu entscheiden. Dazu müssen vielmehr Messungen in einem trüben Medium von völlig bestimmter Zusammensetzung ausgeführt werden, wobei die Form, Größe und Dichte der suspendierten Teilchen, sowie deren Konzentration mit genügender Genauigkeit bekannt sein müssen.

Petersburg (Leningrad), Mitteilung aus dem Laboratorium für experimentelle Geophysik des Physikalischen Zentralobservatoriums.

(Eingegangen 19. November 1924.)

Über das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\frac{c_p}{c_v}$ für Flüssigkeiten.

Zu der Abhandlung von Teófilo Isnardi[1] (übersetzt und mitgeteilt von R. Gans).

Von F. A. Schulze.

In der genannten Abhandlung wird darauf aufmerksam gemacht, daß entgegen der gewöhnlichen Annahme $k = \frac{c_p}{c_v}$ für Flüssigkeiten vielfach wesentlich größer als 1 ist. Für Äther und Alkohol werden die aus der Schallgeschwindigkeit berechneten Werte von k mit den aus einer bekannten Formel der Thermodynamik sich ergebenden verglichen und befriedigende Übereinstimmung gefunden.

Es sei mir gestattet, darauf hinzuweisen, daß ich[2]) bereits vor längerer Zeit die analogen Rechnungen angestellt und ausführlich das gesamte vorliegende Zahlenmaterial zur Berechnung der Werte von k aus der Schallgeschwindigkeit und aus der Thermodynamik benutzt habe. Der Vergleich beider Methoden an einer großen Zahl von Flüssigkeiten ergab meist eine gute Übereinstimmung. Der Wert von k ist fast durchweg erheblich größer als 1. Den größten Wert hat unter den der Berechnung zugängigen Flüssigkeiten Äthylbromid mit $k = 1{,}87$.

Aus dem gewonnenen Zahlenmaterial ergab sich ferner die Gesetzmäßigkeit, daß die Größe

1) Teófilo Isnardi, Phys. Zeitschr. **25**, 439, 1924.

2) F. A. Schulze, Sitz.-Ber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg a. L. 1913, S. 53—66. (Sitzung vom 7. Mai 1913); Zeitschr. f. phys. Chemie **88**, 490 bis 505, 1914; Elster-Geitel-Festschrift 1915, S. 105—110.

Tabelle I.

Nicht assoziierende Flüssigkeiten.

Substanz	M	t	$c_p - c_v$	$k = \frac{c_p}{c_v}$	$M(c_p - c_v)$	T_k	$\tau = \frac{T}{T_k}$
Azeton	58	20°	0,162	1.44	9,4	510	0,57
Äthylchlorid	64	0	0,195	1,83	12,5	456	0,58
Äthylacetat	72	20	0,129	1,37	9,3	523	0,56
Methylacetat	74	14	0,136	—	10,1	507	0,57
„	74	100	0,146	—	10,8	507	0,73
Äthyläther	74	15	0,144	1,37	10,6	467	0,61
Benzol	78	6	0,127	1,44	9,9	562	0,50
„	78	50	0,140	1,45	10,9	562	0,57
„	78	79	0,143	1,43	11,1	562	0,63
Propylformiat	88	20	0,137	—	9,0	534	0,58
Äthylnitrat	91	0	0,106	—	9,6	—	—
Toluol	92	0	0,113	1,45	10,4	594	0,46
„	92	66	0,115	1,31	10,6	594	0,57
„	92	100	0,116	1,27	10,7	594	0,63
Fluorbenzol	92	14	0,103	—	9,9	560	0,51
„	92	35	0,101	—	9,7	560	0,55
„	92	100	0,112	—	10,8	—	0,67
Anilin	93	10	0,115	1,30	10,7	699	0,43
Äthylenchlorid	98	10	0,105	1,50	10,3	561	0,51
„	98	75	0,100	1,45	9,8	561	0,62
Methylbutyrat	102	10	0,106	—	10,8	554	0,51
„	102	62	0,124	—	12,4	554	0,61
Xylol	106	0	0,105	1,35	9,8	619	0,44
„	106	100	0,108	—	11,4	619	0,60
Äthylbenzol	106	20	0,111	—	9,0	619	0,47
o-Toluidin	107	20	0,121	1,52	10,3	—	—
Äthylbromid	109	10	0,100	1,87	10,9	499	0,56
Chlorbenzol	112,5	13	0,088	1,30	9,9	633	0,45
„	112,5	35	0,088	1,37	9,9	633	0,49
„	112,5	100	0,087	1,47	9,9	633	0,59
Chloroform	119	15	0,074	1,36	9,5	533	0,56
Nitrobenzol	123	25	0,089	1,33	10,9	—	—
Cymol	134	0	0,084	—	11,2	652	0,42
„	134	100	0,096	—	12,9	652	0,57
Thymol	150	28	0,080	1,15	11,9	695	0,43
„	150	64	0,098	1,17	14,7	695	0,48
Tetrachlorkohlenstoff	154	20	0,065	1,46	10,0	—	—
Äthyljodid	156	10	0,065	1,65	10,1	554	0,51
C_2Cl_4	166	10	0,062	—	10,3	606	0,47
„	166	58,5	0,079	—	13,1	606	0,55
„	166	98	0,075	—	12,4	606	0,61

Tabelle II.

Substanz	M	t	$c_p - c_v$	$k = \frac{c_p}{c_v}$	$M(c_p - c_v)$	T_k	$\tau = \frac{T}{T_k}$
Pentan	72	0°	0,102	1,25	7,4	454	0,60
Hexan	86	23	0,122	1,32	10,4	522	0,57
Heptan	100	23	0,109	1,29	10,4	557	0,53
Oktan	114	23	0,096	1,23	10,4	568	0,52
Nonan	128	23	0,092	1,22	11,7	602	0,49
Dekan	142	23	0,092	1,22	13,1	642	0,46
Undekan	156	23	0,091	1,22	14,1	658	0,45
Dodekan	170	23	0,093	1,22	15,8	661	0,45
Tridekan	184	23	0,091	1,22	16,7	687	0,43
Tetradekan	198	23	0,086	1,21	17,0	701	0,41
Pentadekan	212	23	0,083	1,20	17,7	724	0,41
Hexadekan	226	23	0,077	1,18	17,5	763	0,39

$M(c_p - c_v)$ (M = Molekulargewicht), die man etwa als innere Ausdehnungsarbeit bezeichnen könnte, für alle nicht assoziierende Flüssigkeiten denselben um 10—11 liegenden Zahlenwert hat, während sie für die assoziierenden Flüssigkeiten wesentlich kleiner ist; man kann dies direkt als ein Kriterium dafür ansehen, ob eine Flüssigkeit assoziiert oder nicht assoziiert ist. Da die genannten Abhandlungen hierüber an 3 verschiedenen, zudem zum Teil nicht allgemein

Tabelle III.

Assoziierende Flüssigkeiten.

Substanz	M	t	$c_p - c_v$	$k = \frac{c_p}{c_v}$	$M(c_p - c_v)$	T_k	$\tau = \frac{T}{T_k}$
Wasser	18	0°	0,0005	1,0005	0,0090	647	0,42
„	18	20	0,006	1,006	0,108	647	0,44
„	18	60	0,058	1,038	1,04	647	0,51
„	18	100	0,123	1,114	2,21	647	0,58
Methylalkohol	32	0	0,103	1,21	3,29	513	0,53
„	32	60	0,206	1,21	5,18	513	0,65
Äthylalkohol	46	0	0,099	1,22	4,53	516	0,53
„	46	40	0,110	1,21	5,06	516	0,61
„	46	80	0,131	1,20	6,03	516	0,68
Allylalkohol	58	10	0,115	1,24	6,67	545	0,52
Essigsäure	60	25	0,089	1,22	5,3	595	0,50
Propylalkohol	60	0	0,056	1,12	3,37	537	0,51
„	60	50	0,124	1,21	7,40	537	0,60
„	60	100	0,179	1,21	10,7	537	0,69
Isopropylalkohol	60	20	0,084	1,24	8,2	516	0,56
Glykol	62	20	0,072	1,15	4,5	470	0,62
Butylalkohol	74	17	0,067	1,15	4,96	544	0,53
Schwefelkohlenstoff	76	33	0,088	1,60	6,73	553	0,50
„	76	18,5	0,093	1,62	7,06	553	0,53
Amylalkohol	88	0	0,082	1,20	7,23	621	0,44
„	88	60	0,090	1,15	7,90	621	0,54
„	88	100	0,097	1,13	8,50	621	0,61
Glyzerin	92	20	0,056	1,21	5,15	—	—
Valeriansäure	102	20	0,107	1,22	8,7	652	0,45
Monochloressigsäure	94	25	0,078	1,22	7,4	—	—
Dichloressigsäure	129	25	0,064	1,20	8,2	—	—
Trichloressigsäure	164	25	0,053	1,43	8,6	—	—

bequem zugängigen Stellen veröffentlicht sind, sei es gestattet, hier eine tabellarische Zusammenstellung der erhaltenen Werte zu geben. Inzwischen sind, soweit ich feststellen konnte, neue hier verwendbare Bestimmungen von Kompressibilität, Schallgeschwindigkeit und der sonstigen erforderlichen Daten an Flüssigkeiten nicht veröffentlicht. Nur Thymol habe ich hinzugefügt (T_k = kritische Temperatur).

Marburg a. L., Phys. Inst. d. Univ.

(Eingegangen 2. Dezember 1924.)

Bemerkung zur Bewegung von Molekülen im widerstehenden Mittel.

Von Otto Redlich.

In den Untersuchungen zur Theorie der Brownschen Bewegung leitet Einstein[1]) die grundlegende Beziehung

$$6\pi\eta b \cdot \frac{s^2}{2\tau} = kT \qquad (1)$$

(s^2 = mittleres Verschiebungsquadrat für das Zeitintervall τ; η = innere Reibung; b = Molekelradius) auf Grund des Stokesschen Gesetzes

$$\mathfrak{K} = 6\pi\eta b\,\mathfrak{v} \qquad (2)$$

($\mathfrak{K}$ = Kraft, $\mathfrak{v}$ = Geschwindigkeit) ab. Da das Stokessche Gesetz ein kontinuierliches Medium voraussetzt, wurde die Anwendbarkeit desselben auf molekulare Vorgänge wiederholt in Zweifel gezogen. Es läßt sich jedoch zeigen, daß eine Beziehung der Form

$$\mathfrak{K} = \varrho\,\mathfrak{v} \qquad (3)$$

(ϱ = Reibungskonstante) auch für molekulare Bewegungen gelten muß, sofern man die Betrachtung auf Gleichgewichtszustände beschränkt.

Die Anzahl der Molekeln in der Volumseinheit n ist im Falle des Gleichgewichts durch die Gleichung[1])

$$\operatorname{div}(n\,\mathfrak{v}) = \frac{s^2}{2\tau}\operatorname{div}\operatorname{grad} n$$

oder, da für $\mathfrak{v} = 0$ auch grad $n = 0$, durch

$$n\,\mathfrak{v} = \frac{s^2}{2\tau}\operatorname{grad} n$$

bestimmt. Aus dem Boltzmannschen Theorem

$$n = \bar{n}\,e^{-\frac{E}{kT}}$$

leitet man wegen $\mathfrak{K} = -\operatorname{grad} E$ ab

$$\operatorname{grad} n = \frac{1}{kT}\,n\,\mathfrak{K}.$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **17**, 549, 1905; (4) **19**, 289, 371, 1906.

1) P. Debye und E. Hückel, Phys. Zeitschr. **24**, 306, 1923; P. Debye, ebenda **24**, 334, 1923.

Für eine im Gleichgewicht befindliche Lösung findet man also

$$v = \frac{s^2}{2\tau} \cdot \frac{1}{kT} \mathfrak{K},$$

so daß sich nicht nur die Einsteinsche Gleichung

$$\varrho \cdot \frac{s^2}{2\tau} = kT \qquad (4)$$

sondern, als notwendige Folgerung, unabhängig von hydrodynamischen Ableitungen die Beziehung

$$\mathfrak{K} = \varrho v, \qquad (3)$$

die in den bisherigen Ableitungen stillschweigend oder ausdrücklich als Voraussetzung eingeführt wurde, ergibt.

Von dieser Gleichung wird in einem folgenden Aufsatz, in dem die Anwendbarkeit auf Elektrolytlösungen unter dem Einfluß eines äußeren Feldes gezeigt wird, weitgehend Gebrauch gemacht.

Der Gleichung (3) entsprechend hat man durch Anwendung des Stokesschen Gesetzes wohl die relative Größe der Molekeln, den Absolutwert jedoch nur größenordnungsweise gefunden. Die Gleichung steht auch mit den zahlreichen gaskinetischen Korrekturen des Stokesschen Gesetzes in Einklang.

Wien, Techn. Hochsch., Lab. f. phys. Chem.

(Eingegangen 2. Dezember 1924.)

BESPRECHUNGEN.

E. Esclangon, Les preuves astronomiques de la Relativité. 27 S. Paris, Gauthier-Villars. 1922.

Eine kritische Studie über die drei bekannten astronomischen Prüfungsmöglichkeiten der allgemeinen Relativitätstheorie. Hinsichtlich der Merkurbewegung bemängelt der Verf., daß Einstein bloß das Einkörperproblem behandelte und daher nur das Restglied der Perihelbewegung berechnete, während nach Ansicht des Verf. auch die Störungen nach der Relativitätsmechanik zu rechnen wären. Dieser Einwand scheint dem Ref. völlig haltlos zu sein, da die Einführung der Relativitätsmechanik in die Störungsrechnung nur Korrekturen höherer Ordnung liefern würde, die weit unter der Fehlergrenze der Beobachtungen liegen. Im übrigen ist diese Frage solange gegenstandslos, als sich die Astronomen über den empirischen Wert des Restgliedes nicht einig sind.

Hinsichtlich der Frage der Lichtablenkung am Sonnenrande wird nur das Material der Beobachtungen von 1919 diskutiert, das ja durch die Beobachtungen von 1922 überholt ist. Bezüglich der Frage der Rotverschiebung werden die Messungen von St. John (1917), Evershed, Perot und Fabry und Buisson besprochen. Auch hier dürfte sich eine Diskussion erst nach Abschluß der umfangreichen Untersuchungen am Mount Wilson als fruchtbar erweisen. Thirring.

Tagesereignisse.

Ernst-Abbe-Gedächtnis-Preis für Mathematik und Physik. Der von der Carl-Zeiß-Stiftung im Jahre 1921 gelegentlich der Mathematiker- und Physiker-Tagung in Jena begründete Ernst-Abbe-Gedächtnis-Preis zur Förderung der mathematischen und physikalischen Wissenschaften und deren Anwendungsgebiete, sowie die damit verbundene Ernst-Abbe-Medaille, die 1924 zum ersten Male, und zwar für das Gebiet der Mathematik zur Vergebung kommen sollten, sind von der Carl-Zeiß-Stiftung dem Professor Felix Klein in Göttingen für seine mathematischen Werke zuerkannt worden. Die Verleihung erfolgte nach dem Vorschlage des zu diesem Zwecke gebildeten, aus den Herren Fricke-Braunschweig, Koebe-Jena, Weyl-Zürich bestehenden mathematischen Fachausschusses. Die Medaille ist eine Schöpfung von Professor Lehnert in Leipzig.

Im Jahre 1926 soll der Preis für das Gebiet der Physik zur Verteilung gelangen.

Berichtigungen.

Im Aufsatz „L. Schiller, Grenzschichtdicke und kritische Zahl", diese Zeitschr. **26**, 64, 1925, sind die Figuren 3 und 6 miteinander zu vertauschen.

Im Register des 25. Jahrgangs ist statt des Namens Badereu, E. zu lesen: Badareu, E.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Ing. Egon Elöd zum a. o. Professor daselbst, der Privatdozent an der Universität Würzburg Dr. W. Hieber zum Leiter der anorganischen Abteilung am Chemischen Laboratorium der Universität Jena, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Hamburg Dr. Hans Rademacher in gleicher Eigenschaft an der Universität Breslau.

Gesuche.

Physiker Dr. phil.

an Universität in Physik promoviert, seit 3 Jahren an Technischer Hochschule Assistent in Physik, sucht

Assistentenstelle

in Universität oder an einer Hochschule in einer Universitätsstadt.

Angebote unter **R 276** an S. Hirzel, Leipzig, Königstr. 2.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

MAX KOHL A.G.

Physikalische Apparate

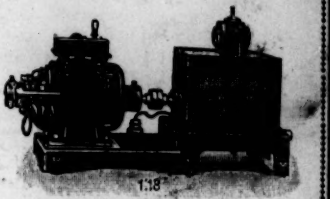
Mechanisch-Technische Lehrmodelle
Gaserzeugungs-Apparate
Spektrometer ✳ Stimmgabeln
Oelluftpumpen ✳ Funkeninduktoren
Gleitwiderstände ✳ Projektionsapparate
Experimentier-Schalttafeln
Laboratorienmöbel

Max Kohl A.-G. Chemnitz 4

Gründungsjahr 1876

Der Kauf von physikalischen Apparaten ist Vertrauenssache!

Pfeiffer's



1:18

Rotierende Öl-Luftpumpe D.R.P.

Hochvakuum-Pumpen, Vakua bis $^1/_{1\,000\,000}$ mm Hg.
Saugleistung bis 120 cbm per Stunde

Photometer aller Systeme

Öl-Prüfapparate, Schnellviskosimeter usw.

Funken-Induktoren bis 1000 mm Funkenlänge

Oscillographen

Quecksilber-Dampfstrahlpumpe
ganz aus Stahl D. R. P. angem.

1:20

15 Liter bis zum Aussetzen jeder Entladung in 10 Sek. vom Vorvakuum ab.

Listen von Abt. H anfordern.

Vgl. Techn. Physik, 1922, Heft 12. Phys. Ztschr. 1922, pag. 463.

Arthur Pfeiffer

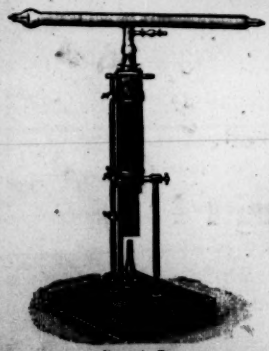
Wetzlar 8

Telegr. Vakupfeif. — Tel. 85 u. 86.

Neue Hochvakuum-Diffusions-Pumpe aus Metall

nach Prof. Gaede

D.R.P. und Auslandspatente



$^1/_{10}$ natl. Gr.

Saugleistung: 15 Liter per Sek.

Vorvakuum: 20 mm

„Vergl. Zeitschrift für Technische Physik, Jahrg. 1923, Nr. 10"

Alleinige Hersteller

E. Leybold's Nachfolger A.-G.

Köln a/Rhein, Brüderstr. 7

Sonderliste auf Wunsch

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.